67.27

Série A, N° 2214
N° d'ordre :
3085

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François FOUASSON

1re THÈSE. — Contribution a l'étude de l'acide tellurique.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 Février 1947 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
HACKSPILL .... } *Examinateurs.*
WYART ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **FOUASSON.**
Prénom : **François.**

Date de la soutenance : 3 février 1947.
Numéro d'ordre : 3085. *Série A, n° 2214.*

FOUASSON (François). — Contribution à l'étude de l'acide tellurique. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 53 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2214. N° 3085.

FOUASSON (François). — Contribution à l'étude de l'acide tellurique. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 53 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2214. N° 3085.

FOUASSON (François). — Contribution à l'étude de l'acide tellurique. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 53 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2214. N° 3085.

FOUASSON (François). — Contribution à l'étude de l'acide tellurique. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 53 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2214. N° 3085.

Série A, N° 2214
N° d'ordre :
3085

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François FOUASSON

1re THÈSE. — Contribution a l'étude de l'acide tellurique.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 Février 1947 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL..... *Président.*
HACKSPILL .... } *Examinateurs.*
WYART ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM .. T Botanique.
G. JULIA ..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN ..... T Minéralogie.
A. DENJOY ..... T Théorie des fonctions.
L. LUTAUD ..... T Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS ..... T Enseignement de Physique.
Robert LÉVY ..... T Physiologie comparée.
Henri VILLAT..... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB ..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie générale.
M. FRÉCHET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS. T Chimie organique.
H. BÉGHIN ..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH ..... T Mécanique expérimentale d s fluides.
PAUTHENIER..... T Electrotechnique générale.
DE BROGLIE..... T Théories physiques.
JOB ..... T Chimie générale.
PRENANT ..... T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY ..... T Mécanique appliquée.
COMBES..... T Physiologie végétale.
GARNIER..... T Géométrie supérieure.
PÉRÈS ..... T Mécanique rationnelle.
HACKSPILL ..... T Chimie minérale.
LAUGIER..... T Physiologie générale.
TOUSSAINT..... T Technique aéronautique.
M. CURIE..... T Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD ..... T Hautes températures.
CHAZY ..... T Mécanique analytique.
GAULT... ..... T Chimie appliquée.
CROZE ..... T Physique théorique et physique céleste.
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... T Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON ..... T Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ ..... Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON..... T Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS ..... T Mathématiques générales
CHATTON..... T Biologie maritime.
AUBEL..... T Chimie biologique.
Jacques BOURCART. Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE. T Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL..... T Botanique.
CABANNES..... T Recherches physiques.
GRASSÉ..... T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... Chimie organique.
BOULIGAND..... T Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON..... T Chimie.
WYART..... Minéralogie.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale.
P. AUGER..... T Physique quantique et relativité.
MONNIER ..... Physiologie générale.
PIVETEAU..... Géologie.
ROCARD..... T Physique.
H. CARTAN..... Calcul différentiel.
SCHAEFFER..... T Physiologie des fonctions.
LAFFITTE..... Chimie (P. C. B.).
LERAY..... Mécanique théorique des fluides.
FAVART..... Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB ..... T Physique du Globe.
Mlle COUSIN ..... Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN..... Analyse et mesures chimiques.
KASTLER ..... Physique.
P. DRACH ..... Evolution des êtres organisés.
CHATELET ..... T Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI..... T Génétique.
WURMSER ..... T Biologie physico-chimique.
BAUER..... T Chimie-Physique.
RIVIÈRE..... Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET..... Biologie végétale (P. C. B.)
LUCAS..... Physique.
MAX MORAND .... Physique.
ARNULF..... .... Optique appliquée.
A. THOMAS..... Zoologie.
SOLEILLET..... Physique.
FORTER ..... Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON..... T Astronomie.
FROMAGEOT..... Chimie biologique.
LAPORTE..... Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA MÈRE

A MA FEMME

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE TELLURIQUE

Par François FOUASSON

CHAPITRE PREMIER

LES ACIDES TELLURIQUES

La littérature mentionne les variétés suivantes d'acide tellurique.

1° L'acide orthotellurique. — C'est un solide blanc, de composition TeO_4H_2, $2H_2O$, et qui cristallise sous deux formes : monoclinique et cubique. La forme ordinaire est monoclinique. Ces deux variétés sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'acide nitrique.

2° L'acide métatellurique TeO_4H_2. — Berzélius (1) l'obtient en chauffant à l'air libre l'acide ortho vers 160°. Son existence en tant que composé défini a été discutée. M. Patry (2) l'a mis en évidence en étudiant la déshydratation de l'acide ortho par la méthode de MM. Guichard : chauffage à température linéairement croissante : il observe un palier correspondant à TeO_4H_2.

3° L'acide allotellurique. — Mylius (3) réalisa la fusion de l'acide ortho en le chauffant en tube scellé à 136°. Le liquide obtenu, miscible à l'eau, donne des solutions qui furent étudiées d'abord par Mylius, puis par Rosenheim et Jander (4).

Mylius appela acide allotellurique le produit obtenu en fondant l'acide ortho en tube scellé. Il le décrit comme une masse incolore, visqueuse. Rosenheim et Jander en décrivent les solutions aqueuses comme riches en particules colloïdales, et renfermant des parties laiteuses difficilement solubles.

Patry (2) reprit cette étude. Il fit varier la température de chauffage de 150° à 305°, et la durée de chauffe : de 12 minutes à 35 heures. Pour de courtes durées de chauffage, 12 minutes, et une température

ne s'élevant pas au-dessus de 240°, il obtint des liquides incolores, plus ou moins visqueux, entièrement solubles dans l'eau. Dans le cas contraire, il se forme deux couches : un liquide incolore, surmontant une gomme difficilement soluble dans l'eau, ou même tout à fait insoluble si l'expérience a été prolongée longtemps à 305°.

Il en conclut que plusieurs transformations se chevauchent. Mais dans les cas où l'on peut solubiliser le produit, les solutions obtenues étudiées par cryoscopie et conductimétrie présentent très sensiblement les mêmes caractéristiques physico-chimiques, quelles que soient les conditions de chauffage.

On doit donc admettre la présence dans toutes ces solutions d'un même constituant auquel elles doivent leurs propriétés remarquables. C'est à ce constituant qu'il faut réserver le nom d'acide allotellurique.

Restait à l'isoler. Au contraire de l'acide ortho, il est soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide nitrique, et Patry crut pouvoir utiliser cette double solubilité pour extraire l'acide allo pur du mélange brut de Mylius. Il ne put réussir car :

les solutions nitriques évoluent très rapidement avec formation d'acide ortho qui précipite sous forme monoclinique ;

les solutions alcooliques évoluent lentement avec dépôt d'acide cubique : ce qui permet de préparer cette dernière variété à un degré très élevé de pureté. Evaporées, elles abandonnent des esters du type $[TeO_4(C_2H_5)_2]_n$ et $[TeO_4HC_2H_5]_n$.

N'ayant pu préparer l'acide allo pur, Patry s'est contenté d'étudier l'acide brut de Mylius. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

La conductibilité électrique des solutions aqueuses est plus grande que pour l'acide ortho. Le *p*H est plus faible : l'acide allo rougit l'hélianthine, l'acide ortho est neutre à l'hélianthine. Par évolution spontanée des solutions il y a retour à l'acide ortho. Enfin, l'acide allo brut perd facilement de l'eau dans le vide sec ou à l'étuve à 80°. A l'étuve à 120° on obtient en quelques heures l'acide méta : TeO_4H_2 : à cette même température il eût fallu plusieurs mois avec l'acide ortho pour arriver au même résultat. Cet acide méta, lentement soluble dans l'eau et dans l'alcool, se révèle identique à celui qu'ob tint Berzélius (1) par chauffage à l'air libre de l'acide ortho.

4° Identité des acides allo et métatelluriques. — Patry constata que les solutions aqueuses et alcooliques d'acide méta se révèlent identiques aux solutions d'acide allo.

L'acide allotellurique anhydre et l'acide métatellurique ne forment qu'un seul et même composé ; l'acide allotellurique aqueux qui se déshydrate facilement, n'est qu'une solution concentrée d'acide méta dans les deux molécules d'eau en excès.

AINSI LES ACIDES TELLURIQUES SE RÉDUISENT A DEUX :

L'acide ortho TeO_4H_2, $2H_2O$.

L'acide méta TeO_4H_2. D'après Patry il serait condensé :

$$(TeO_4H_2)11 \pm 1.$$

5° EQUILIBRE EN SOLUTION AQUEUSE DES ACIDES ORTHO ET MÉTA. — Une solution aqueuse d'acide ortho, évaporée au bain-marie, température 85°, abandonne un produit qui contient un peu d'acide méta : 0,3 o/o. Or à cette température l'acide ortho cristallisé est stable. La présence de l'acide méta dans les cristaux ne peut s'expliquer que par l'existence en solution d'acide méta en équilibre avec l'acide ortho. Patry a vérifié cette hypothèse. La proportion d'acide méta, très faible en solution peu concentrée et à la température ordinaire, croît quand la température et la concentration s'élèvent.

Antérieurement, Stuber, Braida et Jander (5), à la suite d'un travail sur les spectres d'absorption, ont admis le principe d'un équilibre en solution aqueuse entre l'acide ortho et un acide méta non condensé.

6° BUT DU PRÉSENT TRAVAIL. — L'étude physico-chimique et électrochimique de l'acide tellurique n'a été faite que d'une façon très sommaire. Aussi avons-nous entrepris ce travail afin de préciser :

La constitution et la formule de l'acide tellurique.

Sa conductibilité spécifique et moléculaire. Son coefficient de dissociation.

Ses constantes de dissociation.

L'influence des composés organiques polyhydroxylés sur les constantes de dissociation.

Nous donnerons enfin quelques détails sur les tellurates de sodium.

Nos expériences ont été faites entre 12° et 50° : températures suffisamment basses pour n'être pas sensiblement gêné par la présence d'acide méta. Nous verrons comment ce dernier acide apparaît lorsque croît la concentration et quelle est son influence sur les constantes électrochimiques de l'acide.

Il nous est agréable d'exprimer notre vive reconnaissance à la mémoire du regretté professeur Give qui dirigea nos premiers travaux, à M. Olmer qui nous guida de ses conseils et au R. P. Mastagli qui nous accorda dans son laboratoire une large hospitalité.

Nous tenons aussi à remercier bien vivement le Président et les Membres de notre jury de thèse : MM. Pascal, Hackspill et Wyart.

CHAPITRE II

PRÉPARATIONS ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

1° Préparation de l'acide tellurique. — Nous avons utilisé à l'origine un acide tellurique commercial purifié par recristallisations. Il nous a fallu par la suite récupérer le tellure de nos produits. A cet effet on le précipitait à l'état d'élément par la méthode classique à l'anhydride sulfureux. Restait à refaire l'acide tellurique.

On l'obtient par oxydation du tellure en suspension aqueuse. Parmi les méthodes préconisées nous avons essayé l'oxydation du tellure par le chlore (6), puis l'eau oxygénée (7, 8 et 9) pour nous arrêter finalement au mode opératoire suivant :

Oxydation directe du tellure précipité par SO_2, en employant une eau oxygénée pure à 100-110 volumes. On opère dans un ballon. Au début l'eau oxygénée est introduite à froid et par petites portions, car elle se décompose alors assez brutalement; comme elle se dilue du fait de cette décomposition on peut alors chauffer au bain-marie. Le tellure est entièrement oxydé. La liqueur obtenue laisse par évaporation déposer des cristaux d'acide tellurique qu'on recueille et essore sur papier. Leur composition est très exactement TeO_4H_2, $2H_2O$.

2° Purification de l'acide obtenu. — A condition de partir d'un tellure bien lavé et d'une eau oxygénée pure, nous obtenions un acide tellurique suffisamment pur pour qu'on puisse souvent l'utiliser tel quel.

Mais pour des mesures de conductibilité, il s'est révélé insuffisamment purifié. Car la conductibilité spécifique de l'acide tellurique est très faible : 10^{-5} environ pour une solution N/10 à température ordinaire : c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle de l'eau distillée ordinaire.

Nous avons purifié notre acide tellurique par recristallisations dans l'eau distillée puis dans l'eau bidistillée, jusqu'à ce qu'il nous donne, avec une eau bidistillée contrôlée, une solution de conductibilité minimum et constante.

Dans le cas de l'acide tellurique la mesure de la conductibilité des solutions fournit un excellent critère de pureté.

3° Procédés analytiques. — A) *Dosage du tellure.* — Tantôt nous l'avons précipité par SO_2, recueilli sur creuset taré en verre fritté, et pesé à l'état d'élément.

Tantôt nous l'avons précipité et pesé à l'état de TeO_2, suivant la technique de Browning et Flint (10).

B) *Dosage du cathion.* — L'acide tellurique est un acide très faible, très peu dissocié. Aussi peut-il être totalement déplacé de ses sels par un acide fort. Par exemple :

$$TeO_4Na_2 + SO_4H_2 \rightarrow TeO_4H_2 + SO_4Na_2.$$

Reste à trouver l'indicateur convenable pour marquer la fin de la réaction. Nous verrons que les solutions d'acide tellurique dont la concentration ne dépasse pas 0,5 N ont un *p*H supérieur à 4,1 : l'hélianthine y est donc jaune. D'où le mode opératoire suivant : le tellurate à doser est traité en présence d'hélianthine par un excès d'acide sulfurique de titre connu : l'hélianthine rougit. L'excès d'acide fort est neutralisé par une solution titrée de soude. La fin de la réaction est marquée par le changement de couleur de l'indicateur qui vire nettement du rouge au jaune.

Précision de la méthode : 0,5 o/o environ. Rappelons qu'on l'utilise par exemple pour doser la soude dans un borax. Elle s'applique aussi bien à un tellurate basique ou acide, qu'à un tellurate neutre.

CHAPITRE III

CONSTITUTION DE L'ACIDE TELLURIQUE

Il répond très exactement à la composition TeO_4H_2, $2H_2O$. Les deux molécules d'eau sont, on l'a vu, très fortement liées au reste de la molécule et ne s'en séparent que difficilement. Ne seraient-elles pas de constitution plutôt que d'hydratation ? L'acide ne devrait-il pas se formuler : $Te(OH)_6$?

Gutbier (11) proposa cette dernière formule à la suite de déterminations cryoscopiques en solutions aqueuses. Mais Patry (2) fait très justement observer qu'on ne peut par cette méthode distinguer l'eau de constitution de l'eau de cristallisation. Car, introduire dans la formule cryoscopique le poids de l'eau unie au corps « revient », dit-il, « à préjuger de la nature de cette eau ».

Plus convaincante est la découverte par Pellini (12) des dérivés $Te(OCH_3)_6$. Mais si l'on doit formuler l'acide $Te(OH)_6$, on est conduit à penser qu'il a six hydrogènes acides, remplaçables par un métal.

On s'en assurera en étudiant la neutralisation de l'acide tellurique par une base forte. La soude par exemple.

Blanc (13) entama cette étude. Il suivit par conductimétrie la neutralisation de 50 cm^3 d'acide tellurique 0,0093 N par une solution 0,588 N de soude. Il obtint une courbe qui met nettement en évidence le tellurate « acide » TeO_4HNa et laisse deviner le tellurate « neutre » TeO_4Na_2.

Il en conclut que l'acide tellurique se comporte en solution comme un biacide et que la formule $Te(OH)_6$ proposée par Gutbier est improbable. Or les chiffres qu'il donne et la courbe qui leur correspond montrent qu'il ne conduisit l'addition de soude guère au delà de deux molécules de soude pour une d'acide. Il eût fallu, pour vérifier l'hypothèse $Te(OH)_6$, pousser l'expérience au delà de six molécules de base pour une d'acide. C'est ce que nous avons essayé. L'étude en cours de neutralisation a été suivie par conductimétrie et thermométrie. Nous avons de plus suivi par conductimétrie la formation lente des précipités de tellurate de sodium et analysé ces précipités.

1° NEUTRALISATION DE L'ACIDE TELLURIQUE PAR LA SOUDE : ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE. — La méthode est bien connue. Nous avons fait cinq essais dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessous :

TABLEAU I

Essai n°	Concentration de la soude	Concentration de l'acide	$t°$
1	1,28 N	1,28 N	31°5
2	0,518 N	0,518 N	31,3
3	0,503 N	0,100 N	31,7
4	0,1036 N	0,1036 N	32,1
5	0,04899 N	0,256 N	31,5

Les résultats ont été représentés graphiquement : en abscisses le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$, en ordonnées la conductibilité $C.10^4$.

Nous reproduisons les courbes II et V, figures 1 et 2, relatives au second et au cinquième essai : les autres sont identiques à la courbe II.

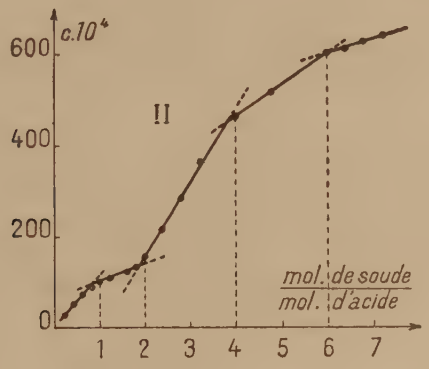

Fig. 1.

On remarque sur ces courbes :

a) Deux premières brisures : qui, à l'échelle employée n'apparaissent nettement que pour les solutions concentrées. Voisines des abscisses 1 et 2, elles caractérisent les sels « acide » TeO_4HNa et « neutre » TeO_4Na_2. Leur décalage par rapport aux points d'équivalence théorique s'explique :

— Pour le premier sel par le fait que la deuxième dissociation fait sentir son effet un peu avant que la première fonction acide soit complètement neutralisée.

— Pour le second : par l'hydrolyse. Il est fortement hydrolysé, avec apparition d'ions OH qui augmentent la conductibilité.

L'importance de ces deux phénomènes croît lorsque la dilution augmente. Nous les préciserons dans un chapitre ultérieur.

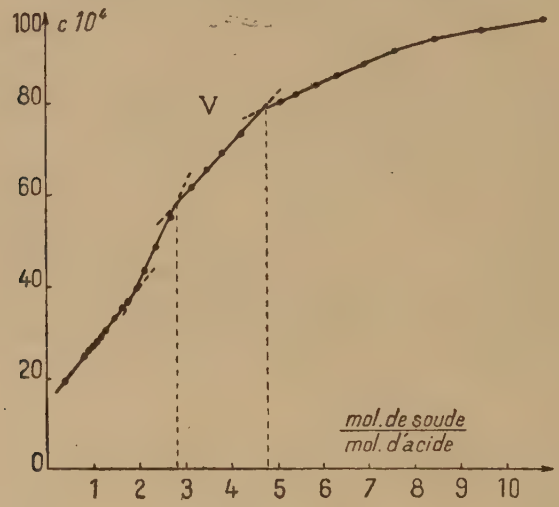

Fig. 2.

b) Deux autres brisures parfaitement nettes, plus nettes parfois que les deux premières, intersection de segments rectilignes sur la courbe. Pour les quatre premiers essais elles apparaissent exactement aux abscisses 4 et 6. Sur la courbe V, correspondant à une solution plus diluée, elles se manifestent en deçà de ces abscisses, la seconde pour la valeur 5.

Conclusion. — L'étude conductimétrique de la neutralisation de l'acide tellurique par la soude met en évidence sur la courbe, non seulement les deux accidents que signala Blanc (13) mais deux autres accidents aussi nettement caractéristiques, qui, tout au moins pour les solutions les plus concentrées, se produisent très précisément quand le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ est égal à 4 et 6.

Nous en concluons à l'existence en solution des sels TeO_6H_5Na, $TeO_6H_4Na_2$, $TeO_6H_2Na_4$ *et* TeO_6Na_6.

Et que l'acide tellurique a une acidité supérieure à deux, et doit s'écrire TeO_6H_6.

Remarque. — Il est possible d'objecter à cette conclusion le fait que sur la courbe V les deux dernières brisures ne correspondent pas aux abscisses 4 et 6.

Mais n'observe-t-on pas la même chose relativement à la seconde brisure? Très peu marquée sur les courbes IV et V, elle y occupe à peu près l'abscisse 1,5. Pourtant l'existence du tellurate « neutre » TeO_4Na_2, $2H_2O$ ou $TeO_6H_4Na_2$ préparé par de nombreux auteurs, ne peut être mise en doute. Nous pensons qu'en solution diluée les phénomènes d'hydrolyse deviennent prépondérants et que les différentes dissociations de l'acide interfèrent mutuellement.

2° NEUTRALISATION DE L'ACIDE TELLURIQUE PAR LA SOUDE : ÉTUDE THERMOMÉTRIQUE. — A) *Rappel de la méthode.* — Dutoit et Grobet (14) ont utilisé les effets thermiques comme indicateurs de fin de réaction dans un dosage volumétrique. La méthode fut reprise par de nombreux auteurs. Nous citerons : Dean et Watts (15); P. Mondain-Monval et R. Paris (16) qui en firent une étude détaillée.

La solution à étudier, contenue dans un vase de Dewar est additionnée du réactif par portions de 1 cm^3 à la fois introduites de minute en minute. On note l'élévation de température consécutive à chaque addition.

Utilisation des résultats. — On porte en abscisses les volumes de réactif ajouté, et en ordonnées, les élévations de température Δt. On obtient une courbe présentant des points anguleux qui marquent la fin de chaque réaction.

1er essai. — 100 cm^3 d'acide tellurique 0,045 M traités par une solution 1,125 M de soude. Il faudra donc théoriquement 4 cm^3 de soude pour neutraliser la première acidité, 8 cm^3 la seconde, 16 cm^3 et 24 cm^3 respectivement pour les composés $TeO_6H_2Na_4$ et TeO_6Na_6 que nous croyons se former en solution. Température initiale de la solution d'acide tellurique 17°28. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Vol. de NaOH.	0	0,7	1,55	2,6	3,5	4,55	5,6	6,5	7,55	8,5	9,55
$\Delta t°$	0	0,03	0,09	0,16	0,22	0,28	0,34	0,38	0,41	0,42	0,43

Vol. de NaOH.	10,55	11,6	12,55	13,45	14,6	16,5	18,6	21,45	22,5	24,5	25,95
$\Delta t°$	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41

qui sont représentés graphiquement par la courbe ci-dessous (fig. 3).

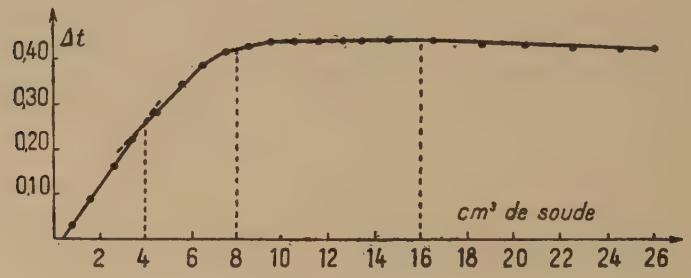

Fig. 3.

Elle présente une première brisure, peu marquée, correspondant à TeO_6H_5Na. Puis un changement de direction lorsque s'achève la formation de $TeO_6H_4Na_2$; après quoi la courbe devient horizontale. Il y a là un arc de courbe qui ne permet pas de noter avec précision le point exact où la deuxième fonction acide est complètement neutralisée. Mais l'existence du tellurate n'en ressort pas moins de toute évidence.

Ce changement lent de courbure s'explique par l'hydrolyse de $TeO_6H_4Na_2$. Il s'est formé suivant la réaction :

$$TeO_6H_5Na + NaOH \rightarrow TeO_6H_4Na_2 + H_2O + Q \text{ calories.}$$

L'hydrolyse introduit la réaction inverse :

$$TeO_6H_4Na_2 + H_2O \rightarrow TeO_6H_5Na + NaOH - Q \text{ calories.}$$

Il est normal que la quantité de chaleur produite après chaque addition de soude diminue quand la seconde réaction prend une ampleur de plus en plus grande.

Quand après formation de $TeO_6H_4Na_2$ on continue à ajouter de la soude, on n'observe plus de dégagement de chaleur.

Ainsi l'étude thermique ne confirme pas les conclusions de l'étude conductimétrique quant à l'existence de $TeO_6H_2Na_4$ et TeO_6Na_6. Elles ne les infirme pas non plus, car ces tellurates, correspondant à deux constantes de dissociation k_4 et k_6 très faibles de l'acide tellurique, sont en très grande partie hydrolysés.

Autres essais. — Nous nous bornons à les signaler. Leurs résultats se traduisent par des courbes semblables à celle qui représente les résultats du précédent essai. Ils conduisent à la même conclusion. Voici les concentrations d'acide tellurique et de soude mises en jeu dans ces diverses expériences :

Acide tellurique . . .	0,45 N	Soude	2,25 N
» . . .	0,253 N	»	4,91 N
» . . .	0,056 N	»	0,500 N
» . . .	0,056 N	»	1,074 N

3° Déplacement de l'acide tellurique par un acide plus fort. — L'acide tellurique étant un acide faible, on peut présumer qu'il sera, en totalité ou en partie, déplacé de ses sels par un acide plus fort que lui. La technique thermométrique nous a paru tout particulièrement propice pour cette étude : nous avons étudié l'action d'un acide sur le tellurate $TeO_6H_4Na_2$.

Acides employés : nitrique et acétique. On ne peut utiliser l'acide chlorhydrique qui est oxydé par l'ion tellurate avec dégagement de chlore :

$$TeO_6H_6 + 2ClH \rightarrow TeO_2 + Cl_2 + 4H_2O.$$

Voici entre autres les résultats de deux essais :

1er essai. — 100 cm³ de tellurate de soude 0,125 N ; traités par une solution 1,65 N d'acide nitrique.

Pour déplacer complètement la soude du tellurate, il faut théoriquement 7,57 cm³ d'acide nitrique. Température initiale 19°26 ; élévation de température : $\Delta t = 0°84$.

Résultats portés sur la courbe de la figure 4.

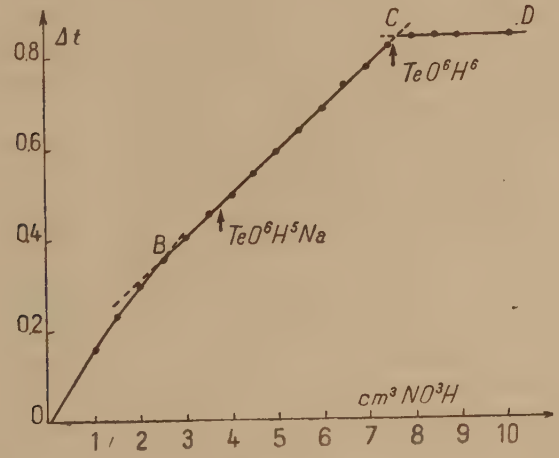

Fig. 4.

2e essai. — 100 cm³ de tellurate de sodium 0,125 N traités par une solution normale d'acide acétique. Pour déplacer complètement la soude du tellurate il faut théoriquement 12,5 cm³ d'acide. Température initiale 19°65, $\Delta t = 0°69$. Résultats portés sur la figure 5.

Conclusions. — Les courbes présentent d'abord une partie incurvée AB. Car au début on est en présence d'une solution de $TeO_6H_4Na_2$, hydrolysée, donc contenant des ions OH^- dont la neutralisation s'accompagne d'un dégagement de chaleur égal à 13600 calories.

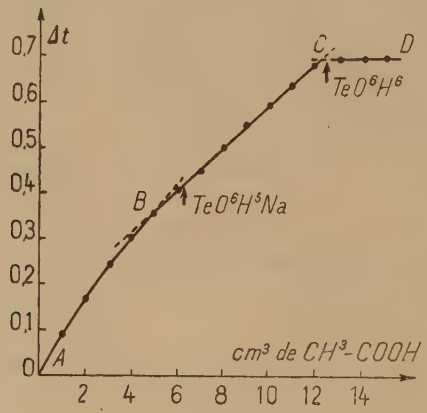

Fig. 5.

Ensuite intervient la chaleur d'ionisation de l'acide tellurique, et le dégagement total de chaleur diminue. Quand par suite de l'addition d'acide, il ne reste plus sensiblement d'ions OH^- dans la solution la courbe devient rectiligne c'est la portion BC.

Enfin quand l'acide tellurique est complètement déplacé, le dégagement de chaleur cesse et l'on a un palier CD.

Sur ces courbes la formation de TeO_6H_5Na n'est pas nettement marquée. Par contre, qu'on ait employé l'acide nitrique ou l'acide acétique, le point C correspond exactement au volume théorique d'acide nécessaire pour déplacer complètement le sodium du tellurate. On peut donc doser très exactement la base qui entre dans la constitution d'un tellurate en déplaçant l'acide tellurique par un acide fort. Le thermomètre pourrait servir pour repérer la fin de la réaction; nous préférons employer l'hélianthine; l'appareillage est plus simple et la manipulation plus rapide. Rappelons que l'hélianthine est jaune en présence de l'acide tellurique. Par conséquent la première goutte d'acide fort, introduit en excès, la fera virer au rouge. Ainsi se trouve justifiée la méthode de dosage de la base dans un tellurate, que nous avons exposée au chapitre II.

3° Etude de la précipitation lente des tellurates de sodium. — L'existence d'esters du type $Te(OCH_3)_6$, les brisures caractéristiques

des courbes obtenues par conductimétrie, plaident puissamment en faveur de la formule TeO_6H_6.

Citons encore, à l'appui de cette formule, les sels suivants : TeO_5Na_4, $8H_2O$, que nous écrirons plutôt $TeO_6H_2Na_4$, $7H_2O$, préparé par Mylius (3). Il se présente sous forme d'aiguilles feutrées, obtenues en présence d'un excès de soude concentrée. Il est hydrolysé par l'eau en régénérant $TeO_6H_4Na_2$. TeO_5Li_4, $4H_2O$ ou $TeO_6H_2Li_4$, $3H_2O$ obtenu par le même auteur dans les mêmes conditions.

$TeO_6H_3Li_3$, $6H_2O$, signalé par Rosenheim et Jander (4) comme étant le seul composé défini que donne à 17° le système :

$$LiOH - TeO_6H_6 - H_2O.$$

TeO_6Ag_6, obtenu par Gutbier (17) en précipitant à froid, par un tellurate soluble, une solution d'azotate d'argent. S'il opère à chaud, il obtient le corps $Te_2O_9Ag_6$ ou $2TeO_3$, $3Ag_2O$.

Nous avons fait une étude détaillée de l'action de la soude sur l'acide tellurique. Elle sera traitée tout au long dans le dernier chapitre de ce travail. Pour l'instant nous n'en retiendrons que ce qui sert notre propos actuel : l'acide tellurique doit-il se formuler TeO_6H_6 ou TeO_4H_2, $2H_2O$?

Quand on mélange des solutions de soude et d'acide tellurique on n'observe d'abord aucun précipité. Puis au bout d'un temps variable, d'autant plus court que les solutions mises en jeu sont plus concentrées et que la soude est en plus grande quantité, on voit apparaître, sur les parois du vase où l'on opère, de petits cristaux blancs, qui se multiplient à un rythme proportionnel lui aussi à la concentration initiale et à l'excès de base. On pourrait suivre la marche de la réaction en pratiquant à intervalles réguliers des prélèvements dans la liqueur surnageante, et en faisant l'analyse de ces prises d'essais. Nous avons préféré suivre la réaction par conductimétrie, la méthode est plus rapide, plus immédiate dans ses résultats, et se révélera en fin de compte plus riche d'interprétations.

Donnons d'abord deux exemples :

1er exemple. — On a mélangé 5 cm³ d'une solution 0,64 M d'acide tellurique et 6 cm³ d'une solution de soude 1,28 N. Le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide tellurique}}$ est donc égal à 2,4. La conductibilité initiale de la solution est 418.10^{-4} à 31°7.

Les premiers cristaux apparaissent au bout d'une heure environ et leur formation s'accompagne d'une *baisse de conductibilité* de la solution. Nous avons mesuré cette conductibilité pendant que se continuait la précipitation et porté les valeurs obtenues sur une courbe : en abscisses le temps en heures ; en ordonnées, la conductibilité (fig. 6).

La précipitation est complète au bout d'une quinzaine d'heures, la conductibilité finale de la liqueur est $235{,}7 . 10^{-4}$ à 31°7.

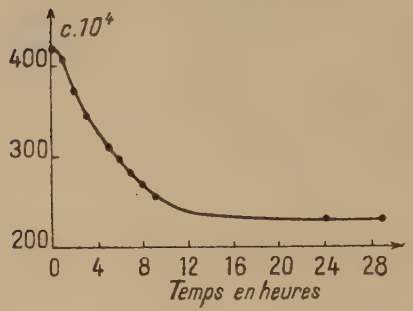

Fig. 6.

Le produit obtenu a été recueilli, lavé à l'eau froide et analysé, il a la composition : $(TeO_3)_1(Na_2O)_{1,035}, 2H_2O$.

C'est donc ce que les auteurs appelaient le « tellurate neutre » $TeO_6H_4Na_2$, avec un peu de soude en excès.

Quant à la diminution de la conductibilité, elle s'explique évidemment par le dépôt du tellurate.

2e exemple. — Mis en jeu 5 cm³ d'acide tellurique 0,66 M et 15 cm³ de soude 1,283 N. Le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ est égal à 6. La conductibilité initiale est $1\,273 . 10^{-4}$ à 31°7. Les premiers cristaux apparaissent au bout d'un quart d'heure et se multiplient rapidement. Leur formation s'accompagne d'*une augmentation* de la conductibilité de la liqueur surnageante : résultat paradoxal à première vue. Au bout de 5 heures environ la précipitation est complète et la conductibilité ne varie plus. Elle vaut alors $1\,305 . 10^{-4}$ à 31°7. Composition du produit obtenu $(TeO_3)_1(Na_2O)_{1,015}, 2H_2O$; c'est encore le tellurate $TeO_6H_4Na_2$.

Nous avons multiplié les essais de ce genre avec un acide 0,64 M et une soude 1,28 N. Les résultats sont résumés par le tableau II ci-dessous :

TABLEAU II

N° des essais	Rapport mol. NaOH / mol. d'acide	Initialement		En fin d'expérience		Composition des produits obtenus
		$t°$	C.10⁴	$t°$	C.10⁴	
1	6,8	31°8	1 393	31°8	1 409	$(TeO_3)\,Na_2O)_{0,997}$
2	6	31,7	1 273	31,7	1 305	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,015}$
3	4,8	31,5	1 079	31,6	1 057	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,036}$
4	4	32	935	31,4	866	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,066}$
5	3,6	31,5	809	31,8	718	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,011}$
6	2,8	31,4	569	31,8	430	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,098}$
7	2,4	31,7	418	31,7	235,7	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,035}$
8	2,2	31	323,3	31,7	171,6	
9	2	31,8	278,4	32,3	121,3	$(TeO_3)(Na_2O)_{1,04}$

On a déshydraté les produits obtenus ; ils contiennent : 12,7 à 13,5 o/o d'eau, alors que la proportion d'eau que doit théoriquement contenir le sel $TeO_6H_4Na_2$ est 13,14 o/o. Par conséquent nous n'avons jamais obtenu le sel « basique » de Mylius (3), mais seulement le tellurate « neutre » souvent chargé d'un léger excès de soude qu'il a entraîné en se précipitant.

Quant à la liqueur elle ne contient jamais de tellure ce qui démontre l'insolubilité du corps $TeO_6H_4Na_2$.

Devons-nous conclure des essais précédents à la non-existence en solution des sels $TeO_6H_2Na_4$ et TeO_6Na_6 ?

Représentons graphiquement la variation de la conductibilité initiale et de la conductibilité finale en fonction du rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$. Nous obtenons la courbe ci-dessous (fig. 7). En trait plein : conductibilités initiales. En trait interrompu : conductibilités finales.

Elles présentent toutes deux la même allure : portions de droites séparées par des points anguleux d'abscisses 4 et 6.

Elles se coupent au point M d'abscisse voisine de 5.

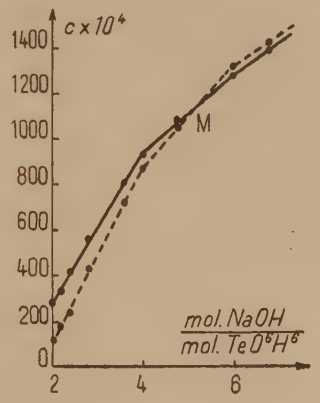

Fig. 7.

Quand on met en jeu des quantités de soude et d'acide telles que le rapport $\frac{\text{mol. de NaOH}}{\text{mol. de } TeO_6H_6}$ *soit plus grand que 5, la précipitation du tellurate s'accompagne d'une augmentation de la conductibilité de la solution.*

Nous croyons que ces phénomènes s'expliquent comme suit :

Il se forme bien les sels $TeO_6H_2Na_4$ et TeO_6Na_6. Mais ils correspondent à des fonctions acides très faibles de l'acide tellurique, caractérisées par deux constantes k_4 et k_6 très faibles. D'où une très forte hydrolyse selon les équations :

$$TeO_6Na_6 + 2H_2O \rightleftarrows TeO_6H_2Na_4 + 2NaOH$$

et :

$$TeO_6H_2Na_4 + 2H_2O \rightleftarrows TeO_6H_4Na_2 + 2NaOH.$$

Ces équilibres, où entrent les trois sels TeO_6Na_6, $TeO_6H_2Na_4$ et $TeO_6H_4Na_2$ subsisteraient si le corps $TeO_6H_4Na_2$ restait dissous. Mais ce sel probablement colloïdal, précipite lentement et complètement. Il en résulte que les équilibres ci-dessus sont déplacés dans le sens d'une hydrolyse totale des deux tellurates : TeO_6Na_6 et $TeO_6H_2Na_4$.

Prenons le sel TeO_6Na_6. Supposons-le complètement dissocié (ce qui n'est pas prouvé) et non hydrolysé, il donnerait naissance à 7 ions : TeO_6 et 6Na. Or son hydrolyse totale conduit à :

$$TeO_6Na_6 + 4H_2O \rightarrow TeO_6H_4Na_2 + 4Na^+ + 4OH^-$$

au total 8 ions, parmi lesquels 4 ions OH^- dont on connaît la grande mobilité. Ainsi la conductibilité augmente en dépit du dépôt de $TeO_6H_4Na_2$.

En résumé : nous conclurons que se forment effectivement en solution les tellurates : $TeO_6H_2Na_4$ et TeO_6Na_6. Mais l'action conjuguée de l'hydrolyse qu'ils subissent et de l'insolubilité du tellurate $TeO_6H_4Na_2$ fait que ce dernier sel précipite seul. Pour obtenir les deux autres sels, il faut limiter au maximum l'hydrolyse ; c'est ce qu'a fait Mylius (3) qui obtint le sel $TeO_6H_2Na_4$, $7H_2O$ en opérant en présence de soude concentrée en excès.

4° Conclusions générales de ce chapitre. — L'existence d'esters $Te(OCH_3)_6$, les sels « basiques » de Mylius (3), Gutbier (19), Rosenheim et Jander (18), ainsi que les résultats de nos propres mesures conductimétriques, forment un faisceau de preuves à l'appui de la formule TeO_6H_6.

L'acide orthotellurique est donc un hexaacide. Mais on peut prévoir que seules ses deux premières constantes de dissociation k_1 et k_2 sont assez fortes pour qu'on puisse les mesurer par les méthodes usuelles. Cette détermination fera l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION k_1 DE L'ACIDE TELLURIQUE. MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE

1° Principe. — L'acide orthotellurique subit une première dissociation suivant l'équilibre :

$$TeO_6H_6 \rightleftarrows TeO_6H_5^- + H^+$$

vérifiant l'équation : $\frac{[TeO_6H_5][H]}{[TeO_6H_6]} = k_1$.

Soit α le coefficient de dissociation, on a :

$$k_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \text{ ou si } \alpha \text{ est faible } k_1 = \frac{\alpha^2}{V}.$$

D'autre part :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Il nous faut donc mesurer : d'une part la conductibilité équivalente Λ de l'acide tellurique à diverses dilutions ; d'autre part sa conductibilité équivalente limite Λ_∞.

2° Mesure de Λ. — L'acide tellurique est un acide très faible, très peu dissocié en solution. Ses solutions aqueuses ont donc une conductibilité électrique très faible, susceptible d'être influencée par des traces d'impuretés. Celles-ci peuvent provenir soit de la cellule où l'on effectue la mesure, soit de l'eau qui sert à dissoudre l'acide, soit enfin d'un acide insuffisamment purifié.

L'eau employée est de l'eau distillée ordinaire, redistillée dans un appareil en pyrex en présence de baryte, condensée et recueillie sur pyrex. La mesure de sa conductibilité à différentes températures a donné les résultats suivants, tableau III :

Tableau III

$t°$. . . .	11,3	21,6	31,6	40,6	49,8
C.10^6 . .	1,11	1,47	1,84	2,31	3,04

Précisons qu'on a employé pour ces mesures la cellule qui nous servira ensuite pour mesurer la conductibilité des solutions d'acide tellurique. Car il importe de ne pas opérer dans deux verres de nature différente.

Nous avons construit la courbe représentant la variation de la conductibilité en fonction de la température. Faite à grande échelle, cette courbe nous a permis de déterminer graphiquement, avec une précision très suffisante, la conductibilité de notre eau bidistillée à toutes les températures comprises entre 10° et 50°.

Quant aux électrodes en platine platiné, il est nécessaire qu'elles aient été soigneusement lavées. Car le noir de platine garde par adsorption une certaine quantité des composés provenant des solutions avec lesquelles il a été en contact. Ces composés repassent petit à petit en solution ce qui amène une augmentation de la conductibilité de la liqueur en observation. Sans importance quand on étudie des solutions très conductrices, le phénomène peut introduire des erreurs considérables dans le résultat des mesures se rapportant à l'acide tellurique. Ainsi la conductibilité d'une solution 0,0988 N d'acide tellurique, qui vaut initialement : $16{,}5 \times 10^{-6}$ à $31°2$, passe au bout de 4 heures à $17{,}8 \times 10^{-6}$ pour une température de $31°4$ et se stabilise au bout de 14 jours à $25{,}1 \times 10^{-6}$ pour $31°4$, quand on laisse cette solution en contact avec des électrodes insuffisamment nettoyées.

Pour laver les électrodes on peut les laisser tremper dans l'eau bidistillée pendant une quinzaine de jours.

Plus rapidement, on les mettra dans l'eau bidistillée et on les branchera aux bornes d'une batterie de quelques volts; exactement comme si l'on voulait effectuer une électrolyse. Le lavage est radical au bout de quelques minutes. C'est, rappelons-le, le procédé employé pour laver un dépôt électrolytique quand on fait une analyse par électrolyse.

Enfin l'acide mis en jeu a été purifié par recristallisation dans l'eau bidistillée jusqu'à ce qu'il présente une conductibilité minimum et constante.

Nous avons mesuré, à 12°, 22°, 32°, 42° et 50°, la conductibilité spécifique de quelques solutions d'acide tellurique. Après déduction

de la conductibilité de l'eau, nous avons calculé la conductibilité moléculaire Λ. Résultats au tableau IV.

Tableau IV

$t°$	Λ				
	0,6595 M	0,2477 M	0,1132 M	0,0566 M	0,00565 M
12	0,0853	0,0882	0,1003	0,1319	0,4849
22	0,1226	0,1317	0,1467	0,1934	0,6779
32	0,1703	0,1834	0,2070	0,2795	0,9132
42	0,2303	0,2488	0,2827	0,3660	1,113
50	0,2828	0,3082		0,4532	1,366

3° Mesure de Λ_∞. — A. — La conductibilité de l'acide tellurique est trop faible pour qu'on puisse extrapoler à dilution infinie les valeurs de Λ obtenues ci-dessus.

Nous avons employé une méthode s'inspirant des principes suivants :

D'abord mesurer Λ_∞ pour TeO_6H_5Na, puis retrancher des valeurs obtenues la mobilité de l'ion Na^+ (donnée par les tables) :

$$\text{mob. } TeO_6H_5^- = \Lambda_\infty TeO_6H_5Na^- \text{ mob. } Na^+.$$

Enfin calculer $\Lambda_\infty TeO_6H_6$ par l'équation :

$$\Lambda_\infty TeO_6H_6 = \text{mob. } TeO_6H_5^- + \text{mob. } H^+$$

en utilisant les valeurs de mob. H^+ relevées dans la littérature.

B. — *Pratiquement.* — La solution de TeO_6H_5Na a été obtenue en mélangeant des volumes égaux de solutions d'acide tellurique et de soude à concentrations moléculaires égales. On a mesuré, de 10° à 50° et pour deux dilutions différentes, la conductibilité spécifique des solutions de TeO_6H_5Na, ce qui a permis de calculer leur conductibilité moléculaire.

Restaient à éviter deux causes d'erreur, la première due à la présence possible du sel $TeO_6H_5Na_2$, déjà formé quand on atteint le premier point d'équivalence ; la seconde : l'hydrolyse de TeO_6H_5Na. Elle introduit en solution des ions OH^-, et la conductibilité qu'on mesure peut être supérieure à la conductibilité propre au sel. Cette hydrolyse a été déterminée par Blanc (13) il l'a trouvée égale à 0,00117 en solution 0,0091 N ; elle est donc faible.

Pour éliminer ces deux erreurs possibles, nous avons opéré comme le firent Bredig (18) dans le cas du chlorhydrate d'aniline, et Lunden (19) pour la mesure de la mobilité de l'ion $BO_3H_2^-$. Nous avons mesuré la conductibilité d'une solution de TeO_6H_5Na de concentration donnée, d'abord pure, puis en présence d'un excès variable d'acide

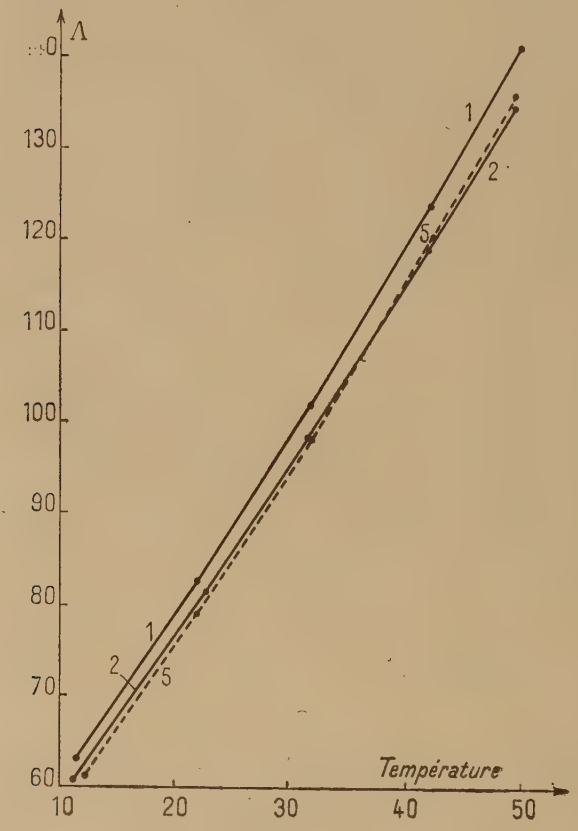

Fig. 8.

tellurique, dont l'effet est de diminuer l'hydrolyse. L'acide étant peu conducteur, l'excès introduit n'a qu'une faible influence sur la conductibilité de TeO_6H_5Na.

C. — *1re série de mesures.* — Solution 0,00113 M en TeO_6H_5Na ; donc dilution 885. 5 séries de mesures entre 10° et 50°, avec respectivement : 0,004524 ; 0,002264 ; 0,001132 ; 0,000566 et 0,00 mol. de TeO_6H_6 en excès par litre.

Nous avons tenu compte de la conductibilité de l'eau employée pour la dissolution. En voici deux valeurs : $1{,}18.10^{-6}$ à 10°6 et $1{,}95.10^{-6}$ à 30°2. Elle est à retrancher de la conductibilité directement mesurée.

On calcule ensuite aisément la conductibilité moléculaire.

Nos résultats ont été représentés graphiquement en portant en abscisses la température et en ordonnées la conductibilité moléculaire Λ.

La figure 8 reproduit les courbes 1, 2 et 5 (en pointillé) relatives aux premier, second et cinquième essais. Les courbes 2 et 5 sont très voisines ; les courbes 3 et 4 se confondraient pratiquement avec la courbe 2. Remarquons que 5, située d'abord au-dessous de 2, la rencontre vers 30° et se place ensuite un peu au-dessus. Il faut voir là l'effet de l'hydrolyse qui augmente avec la température. Il est clair néanmoins que cette hydrolyse est trop faible pour influer notablement sur la valeur de la conductibilité. Quant à la courbe 1, correspondant au plus fort excès d'acide tellurique, elle se place nettement au-dessus des précédentes : ce décalage résulte évidemment de la conductibilité propre de l'acide tellurique.

Il paraît donc superflu de faire des mesures en présence d'acide tellurique en excès, et nous nous en abstiendrons dans l'étude ultérieure, faite en solution plus concentrée, où l'hydrolyse est encore moins à craindre.

La précaution n'était cependant pas inutile, elle nous assure que nos résultats ne sont faussés ni par l'hydrolyse, ni par la présence possible de $TeO_6H_4Na_2$.

Les courbes de la figure 13, presque rectilignes, permettent pour chaque cas une excellente détermination graphique de la valeur de Λ aux températures 12°, 22°, 32°, 42° et 50°, déjà considérées dans la mesure de la conductibilité spécifique de l'acide tellurique.

On trouve ainsi que les solutions de TeO_6H_5Na, à la dilution 885, ont une conductibilité moléculaire donnée par le tableau V suivant :

Tableau V

$t°$. . . .	12	22	32	42	50
Λ. . . .	60,8	79,6	98,4	119,0	136,2

D. — *Détermination de* Λ_∞ *pour* TeO_6H_5Na. — D'après la règle d'Ostwald-Bredig, tous les sels de sodium monobasiques sont pour une même dilution également distants de leur conductibilité limite.

Soit par exemple :

$$\Lambda_\infty NaCl \text{ et } \Lambda_v NaCl \text{ puis } \Lambda_\infty TeO_6H_5Na \text{ et } \Lambda_v TeO_6H_5Na.$$

On a :

$$(\Lambda_\infty - \Lambda_v)NaCl = (\Lambda_\infty - \Lambda_v)TeO_6H_5Na.$$

P. Muller et E. Bauer (20) ont donné, à différentes températures et pour des dilutions comprises entre 100 et 1 024, les valeurs de $\Lambda_\infty - \Lambda_v$ applicables à tous les sels de sodium. Du tableau qu'ils ont établi nous déduisons à la dilution 885 :

Tableau VI

$t°$ . . .	12	22	32	42	50
$\Lambda_\infty - \Lambda_{887}$ . .	2,1	2,8	3,4	4,2	4,8

En ajoutant ces valeurs à celles du tableau V, nous obtenons enfin pour TeO_6H_5Na :

Tableau VII

$t°$	12	22	32	42	50
$\Lambda_\infty TeO_6H_5Na$.	62,9	82,4	101,8	123,2	141

E. — *Second essai.* — Solution 0,00565 M de TeO_6H_5Na ; donc dilution 177.

Compte tenu de la conductibilité de l'eau, nous avons trouvé pour la conductibilité moléculaire des solutions de TeO_6H_5Na à la dilution 177 les valeurs suivantes :

Tableau VIII

$t°$ . . .	12	22	32	42	50
$\Lambda_{\infty 177}$ . .	59	76,4	94,4	115	131,4

D'autre part le tableau de Muller et Bauer (20) donne à la dilution 177 :

Tableau IX

$t°$	12	22	32	42	50
$\Lambda_\infty - \Lambda_{177}$ . .	4,6	5,9	7,4	9	10,3

Par conséquent la conductibilité limite de TeO_6H_5Na est :

Tableau X

$t°$	12	22	32	42	50
$\Lambda_\infty TeO_6H_5Na$.	63,6	82,3	101,8	124	141,7

Valeurs en excellent accord avec celles qu'on a obtenues à partir de la dilution 886 (tableau VII).

Nous prendrons comme valeurs définitives de $\Lambda_\infty TeO_6H_5Na$ les moyennes des deux tableaux, ce qui nous conduit finalement à :

Tableau XI

$t°$	12	22	32	42	50
$\Lambda_\infty TeO_6H_5Na$.	63,2	82,4	101,8	123,6	141,3

F. — *Mobilité de l'ion* $TeO_6H_5^-$. — On a :

$$\text{Mob. } TeO_6H_5^- = \Lambda_\infty TeO_6H_5Na^- - \text{mob. } Na^+.$$

La mobilité de l'ion Na a été étudiée par plusieurs auteurs. A 18° les résultats varient de :

42,72 (21) à 43,3 (22) et 43,5 (23).

Nous admettrons les valeurs suivantes, extraites des *Smithsonian Physical Tables :*

Tableau XII

$t°$. . . .	12	22	32	42	50
Mob. Na .	37,6	47,6	59,4	72	82

Il ne reste plus qu'à retrancher ces nombres des nombres correspondants du tableau XI pour avoir finalement la mobilité de l'ion $TeO_6H_5^-$, qui est donnée par le tableau XIII suivant :

Tableau XIII

$t°$	12	22	32	42	50
Mob. $TeO_6H_5^-$	25,6	34,8	42,4	51,6	59,3

Elle est tout à fait du même ordre de grandeur que celle des ions :

$BO_3H_2^-$: 36,8 à 25° ; IO_3^- : 33,78 à 18° ;
$CH_3 — COO^-$: 38,3 à 25° ; CO_3H^- : 39,3 à 18°.

G. — *Conductibilité moléculaire de* TeO_6H_6 *à dilution infinie.* — On a :

$$\Lambda_\infty TeO_6H_6 = \text{mob. } TeO_6H_5^- + \text{mob. } H^+.$$

La mobilité de l'ion H^+ a fait l'objet de nombreuses mesures. Voici les nombres donnés par quelques auteurs :

A 18° : 315 à 315,6 (24) et 313 ± 0,5 (25).
A 25° : 355 — 349,9 (24), 342 ± 3 (25) et 351,3 (26).

Ici encore nous admettons les valeurs données par la *Smithsonian Physical Tables.*

Tableau XIV

$t°$. . . .	12	22	32	42	50
Mob. H+ .	289	335	390	427	465

Ces valeurs, ajoutées aux nombres du tableau XIII nous donnent enfin la conductibilité moléculaire limite de TeO_6H_6.

Tableau XV

$t°$, . . .	12	22	32	42	50
$\Delta_\infty TeO_6H_6$.	314,6	369,8	432,4	478,6	524,3

4° Coefficient α relatif a la première dissociation de l'acide tellurique. — Equilibre de dissociation $TeO_6H_6 \rightleftarrows TeO_6H_5^- + H^+$. On a : $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$; Λ et Λ_∞ sont donnés respectivement par les tableaux IX et XV. D'où les valeurs suivantes pour α à différentes températures et pour plusieurs dilutions.

Tableau XVI

$t°$	α				
	0,6595 M	0,2477 M	0,1132 M	0,0566 M	0,00565 M
12	0,0002711	0,0002803	0,0003188	0,0004192	0,001541
22	0,0003315	0,0003561	0,0003967	0,0005229	0,001833
32	0,0003938	0,0004241	0,0004787	0,0006466	0,002112
42	0,0004812	0,0005198	0,0005907	0,0007647	0,002430
50	0,0005394	0,0005878	»	0,0008644	0,002605

5° Constante de dissociation k_1 de l'acide tellurique. — k_1 se calcule par la formule classique $k_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$; ou plus simplement puisque α est très petit vis-à-vis de 1 :

$$k_1 = \frac{\alpha^2}{V} \qquad \log k_1 = 2 \log \alpha - \log V.$$

En portant dans cette équation les valeurs de α données par le tableau XVI, on obtient, aux dilutions et températures considérées :

Tableau XVII

$t°$	$k_1 . 10^8$				
	0,6595 M	0,2477 M	0,1132 M	0,0566 M	0,00565 M
12	4,86	1,95	1,15	1,00	1,34
22	7,24	3,14	1,78	1,55	1,90
32	10,2	4,45	2,59	2,36	2,51
42	15,3	6,70	3,95	3,31	3,34
50	19,2	8,57	»	4,23	3,84

6° Examen critique de ces résultats. — A. — Pour une concentration donnée, la constante de dissociation k_1 augmente avec la température ; au contraire de ce que l'on observe avec la plupart des électrolytes (CH_3^-, COOH, NH_4OH, etc.).

A une température donnée k_1 croît avec la concentration de l'acide, ce qui est en contradiction avec la loi de dilution d'Ostwald.

Or nous avons signalé (chapitre premier, § 5) l'équilibre en solution aqueuse entre les acides ortho et allo telluriques et indiqué que la proportion de ce dernier augmente en même temps que la concentration. Comme il est beaucoup plus dissocié que l'acide ortho, sa présence se traduit par une augmentation de la conductibilité, et l'on obtient pour α et k_1 des valeurs trop fortes.

B. — Pour les trois solutions les plus diluées, les valeurs de k_1 concordent d'une façon satisfaisante.

C. — Cependant la solution la plus diluée (0,00565 M, donc dilution 177) donne aux basses températures des résultats plus forts que la solution 0,0566 M. Mais sa conductibilité spécifique est si faible $— 2{,}74 . 10^{-6}$ à 12°, que plusieurs causes d'erreurs peuvent en affecter la mesure. D'abord le fait que la seconde dissociation commence sans doute à se faire sentir.

$$TeO_6H_5^- \rightleftarrows TeO_6H_4^{--} + H^+$$

augmentant le nombre d'ions H^+ présents, et par suite la conductibilité. Ensuite la présence certaine d'acide carbonique, provenant de l'atmosphère et dissous dans l'eau : ce qui joue encore dans le sens d'une augmentation de la conductibilité. Enfin, comment garantir la parfaite exactitude de la correction due à l'eau ?

Conclusion. — Nous adopterons, comme étant les plus probables, les valeurs obtenues à la dilution 0,0566 M. *La constante de dissociation* k_1 *de l'acide tellurique est donc :*

TABLEAU XVIII

$t°$. . . .	12	22	32	42	50
$k_1.10^8$ . .	1,00	1,55	2,36	3,31	4,23

7° COMPARAISON AVEC LA VALEUR DE k_1 MESURÉE PAR BLANC (13). — Dans son travail que nous avons déjà cité, Blanc détermine les constantes de dissociation k_1 et k_2 de l'acide tellurique. Il trouve $k_1 = 6{,}8.10^{-7}$ à 25° ; valeur 40 fois environ plus grande que la nôtre.

Nous allons exposer la méthode qu'il employa et nous verrons ensuite comment s'explique la différence considérable que présentent nos résultats.

A. — *Exposé de la méthode employée par Blanc.* — Considérons le sel de soude d'un acide faible *monobasique* ANa. Nous le supposons totalement dissocié en solution aqueuse. Il est hydrolysé suivant l'équilibre.

$$A^- + Na^+ + H_2O \rightleftarrows AH + OH^- + Na^+$$

ou :

$$A^- + H_2O \rightleftarrows AH + OH^-.$$

Soit c la concentration initiale du sel, et x le degré d'hydrolyse, la constante d'hydrolyse est donnée par :

$$k_h = \frac{x^2 c}{1 - x}. \qquad (1)$$

Soit k la constante de dissociation de l'acide, et k_e la constante de l'eau. Elles sont reliées à la constante d'hydrolyse par la formule :

$$k_h = \frac{k_e}{k}. \qquad (2)$$

Donc :

$$k = \frac{k_e(1 - x)}{x^2 c}.$$

Et si x est petit par rapport à l'unité :

$$k = \frac{k_e}{x^2 c}. \tag{3}$$

Mais $[OH] = xc$ et $[H][OH] = k_e$; donc :

$$x = \frac{k_e}{c[H]}. \tag{4}$$

En portant cette valeur de x dans l'équation (3), il vient finalement :

$$[H] = \sqrt{\frac{kk_e}{c}}. \tag{5}$$

Par conséquent, si l'on mesure le pH d'une solution de sel sodique d'un acide faible monobasique, on pourra calculer son degré d'hydrolyse par l'équation (4) et la constante de dissociation de l'acide grâce à l'équation (5).

C'est ce qu'a fait Blanc. Il mesure à 25° la concentration en ions H^+ d'une solution 0,0093 N de tellurate « acide » TeO_6H_5Na. Il trouve $[H] = 7.10^{-10}$; il prend $k_e = 0{,}82.10^{-14}$ à 25°. Ce qui donne :

$$x = 0{,}00117 \qquad \text{et} \qquad k = 6{,}8.10^{-7}.$$

B. — *Critique de la méthode.* — Appliquée à un polyacide, elle suppose implicitement que la première dissociation :

$$TeO_6H_6 \rightleftarrows TeO_6H_5^- + H^+$$

se manifeste seule, tant que la première fonction acide n'est pas complètement neutralisée.

Nous pensons que ce n'est pas le cas de l'acide tellurique. Dès le premier point d'équivalence se manifeste la seconde dissociation :

$$TeO_6H_5^- \rightleftarrows TeO_6H_4^{--} + H^+.$$

Il faut donc tenir compte des deux équations :

$$\frac{[TeO_6H_5][H]}{[TeO_6H_6]} = k_1 \qquad \text{et} \qquad \frac{[TeO_6H_4][H]}{[TeO_6H_5]} = k_2.$$

Supposons qu'on neutralise une solution d'acide tellurique par une solution de soude. Soit a la concentration initiale de l'acide en molécules-grammes par litre. Soit b la concentration de la soude à chaque instant. Un calcul classique donne :

$$\frac{b + [H] + [OH]}{[H] + 2k_2} = \frac{ak_1}{[H]^2 + k_1[H] + k_1k_2}. \tag{6}$$

Telle quelle, l'équation (6) est d'un maniement peu commode. Mais elle se simplifie quand on se place dans le cas particulier où l'on a ajouté juste assez de soude pour atteindre le premier point d'équivalence. On a alors $b = a$; et si la solution n'est pas trop diluée [H] et [OH] sont petits devant a et peuvent être négligés. L'équation (6) prend alors la forme beaucoup plus simple :

$$[H] = \sqrt{k_1 k_2}. \qquad (7)$$

Elle montre que la valeur du pH au premier point d'équivalence est fonction à la fois de k_1 et k_2 ; tandis que l'équation :

$$[H] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{c}} \qquad (5)$$

employée par Blanc ne tient pas compte de k_2.

Nous conclurons qu'il n'est pas légitime de calculer k_1 à partir de l'équation (5) et que la valeur donnée par Blanc nous paraît erronée.

C. — On peut cependant calculer k_1 à partir de mesures de pH. C'est ce que nous vous proposons de faire au chapitre suivant.

CHAPITRE V

DÉTERMINATION DE k_1 : MESURES DE pH

On utilisera pour calculer k_1, soit le pH d'une solution d'acide tellurique, soit les valeurs de pH obtenues en cours de neutralisation.

1° pH DE SOLUTIONS D'ACIDE TELLURIQUE. — La mesure a été faite par colorimétrie ; soit a la concentration de l'acide en molécules-grammes par litre.

On a :

$$k_1 = \alpha^2 a \qquad \text{et} \qquad [H] = \alpha a.$$

Donc :

$$k_1 = \frac{[H]^2}{a} \qquad Pk_1 = 2p\text{H} + \log a. \tag{8}$$

Voici quelques résultats au voisinage de 18° :

TABLEAU XIX

Concentrations : mol./litre .	0,6595	0,2477	0,1132	0,0566
pH	3,6	4,1	4,5	4,7
$k_1 . 10^8$	9,5	2,5	0,89	0,69

Les valeurs trouvées sont voisines de celles obtenues par mesures de conductibilité (tableau XVIII). Nous les croyons d'ailleurs davantage entachées d'erreurs que ces dernières. Quelle est par exemple l'influence de l'acide tellurique sur le colorant employé ?

On retrouve le fait déjà observé pour les mesures à base de conductibilité : k_1 augmente lorsque croît la concentration de l'acide. L'explication est la même : présence d'acide allotellurique dont le pourcentage croît avec la concentration.

Les résultats ci-dessus nous donnent une précieuse indication ana-

lytique. Ils montrent que les solutions d'acide tellurique, jusqu'à la concentration 0,25 M (ou 0,5 N) sont jaunes à l'hélianthine. Ce qui justifie l'emploi de cet indicateur pour indiquer le terme de la réaction, dans notre méthode de dosage du cathion dans un tellurate (chap. II, § 3, B).

Si k_1 était invariable quelle que soit la concentration, pH serait, en vertu de l'équation (8), une fonction linéaire du logarithme de la concentration. Nous avons construit le graphique (fig. 9) en abscisses colg. C ; en ordonnées pH ; on obtient une courbe et non une droite.

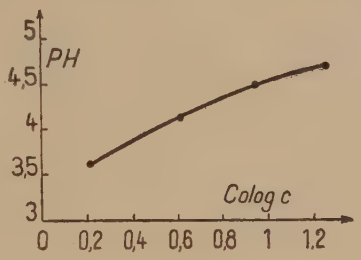

Fig. 9.

2° Variation du pH en cours de neutralisation. — 5 cm³ d'une solution 0,0616 M d'acide tellurique ont été progressivement neutralisés par une solution de soude 0,1274 N, 5 cm³ d'acide exigent théoriquement 2,42 cm³ de soude pour la première acidité. On a mesuré le pH après chaque addition de soude. Température 18°. Le tableau XX résume les résultats de nos mesures :

Tableau XX

Conc. de NaOH .	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,4	1,8	2,0	2,2	2,4	2,5
pH	4,5	6,5	6,9	7,1	7,3	7,4	7,7	8	8,2	8,5	8,9	9,5

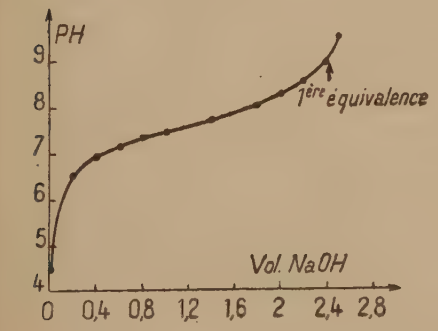

Fig. 10.

Résultats représentés par la courbe (fig. 10). Elle présente au voisinage du premier point d'équivalence une inflexion molle, caractéristique d'un biacide dont les deux constantes de dissociation ne sont pas suffisamment différentes l'une de l'autre.

3° Calcul de k_1. — Tant que ne se manifeste pas la seconde acidité, on a :

$$TeO_6H_6 + Na^+ + OH^- \rightarrow TeO_6H_5^- + Na^+ + H_2O.$$

Soit a la concentration, à chaque instant de la neutralisation, en atomes de tellure par litre, et b celle de la soude ajoutée. Un calcul classique donne :

$$[H] = k_1 \frac{a - [H] + [OH] - b}{[H] + b - [OH]}. \qquad (9)$$

Comme à la concentration étudiée, [H] et [OH] sont petits devant a et b, l'équation prend les formes simples suivantes :

A) *A l'origine :*

$$[H] = k_1 \frac{a}{[H]} \qquad \text{ou} \qquad Pk_1 = 2p\text{H} + \log a \qquad \text{(équation 8 du § 1)}$$

B) *En cours de neutralisation :*

$$[H] = k_1 \frac{a-b}{b} \qquad p\text{H} = Pk_1 + \log \frac{b}{a-b}. \quad (10)\text{ ; équation d'Henderson}$$

Puisque à chaque instant de la neutralisation nous connaissons [H], a et b, nous calculons aisément k_1 : tableau XXI.

Tableau XXI

Essai n° . . .	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Pk_1	7,56	7,60	7,56	7,60	7,55	7,56	7,54	7,52	7,50	6,77
$10^8.k_1$	2,76	2,52	2,76	2,52	2,82	2,76	2,89	3,02	3,17	17

C) *Examen critique de ces résultats.* — Du 2e au 10e essai les nombres trouvés concordent parfaitement. Ils donnent en moyenne $Pk_1 = 7{,}55$ d'où $k_1 = 2{,}82.10^{-8}$ à 18°. Par conductibilité nous avons déterminé $k_1 = 1{,}4 \times 10^{-8}$ à 18° : valeur deux fois moindre. Du moins reste-t-elle du même ordre de grandeur tandis que la valeur donnée par Blanc est quarante fois plus forte.

Pour conclure, et tenant compte du fait que les mesures de conductibilité sont plus précises que celles du *p*H par colorimétrie, parce que le tellurate de sodium peut avoir un effet de sel notable sur les colorants employés, nous pensons que la méthode colorimétrique nous apporte une bonne confirmation des résultats obtenus par conductimétrie, mais nous continuerons à considérer ces résultats comme les plus certains.

Quant à l'essai n° 11, il donne pour k_1 une valeur nettement plus forte : $k_1 = 17.10^{-8}$. Il est évident qu'on se trouve alors trop près du point d'équivalence, et que la seconde dissociation se fait déjà sentir. Nous ne tiendrons pas compte de ce dernier essai.

D) *Au point d'équivalence.* — Le *p*H, déterminé graphiquement sur la courbe 15, est égal à 9,1 environ. Donc $[H] = 10^{-9}$, $[OH] = 10^{-5}$, $a = b$; [H] est petit devant [OH]; [H] et [OH] sont petits devant a et b, donc :

$$[H] = k_1 \frac{[OH]}{a} \; ; \qquad \text{mais} \qquad [OH][H] = k_e$$

d'où :

$$[H]^2 = \frac{k_1 k_e}{a},$$

on retrouve l'équation (5) employée par Blanc.

Elle peut s'écrire :

$$p\text{H} = 1/2\text{P}k_e + 1/2\text{P}k_1 = 1/2 \log a. \qquad (11)$$

Nous admettrons :

$$k_e = 0{,}7.10^{-14} \text{ à } 18°.$$

La formule (11) nous donne :

$$\text{P}k_1 = 5{,}42 \; ; \qquad k_1 = 380.10^{-8}.$$

Valeur considérablement trop forte. Nous l'avons calculée dans le seul but de montrer à quelles erreurs on s'expose en appliquant à un polyacide l'équation (5) valable pour le sel de soude d'un acide monobasique.

CHAPITRE VI

DEUX APPLICATIONS DU CALCUL DE k_1

1° Hydrolyse de TeO_6H_5Na. — Rappelons les formules déjà données : chap. V, § 7, A :

$$k_h = \frac{k_e}{k_1} \qquad x = \sqrt{\frac{k_h}{c}} \qquad [H] = \frac{k_e}{xc}.$$

Pour k_e nous admettrons les valeurs données par Heydweiller (27), qui sont :

Tableau XXII

$t°$	12	22	32	42	50
$k_e . 10^{14}$	0,4	0,8	1,9	3,2	5,66

D'où les valeurs suivantes pour k_h, à différentes températures :

Tableau XXIII

$t°$	12	22	32	42	50
$k_h . 10^6$	0,4	0,51	0,8	0,96	1,3

Il est maintenant aisé de calculer le degré d'hydrolyse à n'importe quelle température entre 12° et 50°, pour n'importe quelle concentration.

Exemple : *Hydrolyse de* TeO_6H_5Na : *Blanc* (13).

L'auteur mesure le *p*H d'une solution 0,0093 N de TeO_6H_5Na, il trouve $[H] = 7 . 10^{-10}$. Il calcule ensuite x à 25° par la formule :

$$[H] = \frac{k_e}{xc}$$

dans laquelle il prend pour k_e la valeur de Noyes : $0{,}82.10^{-14}$.

Il trouve ainsi : $x = 0{,}00117$, soit environ 1 o/oo.

En appliquant au même cas la constante que nous avons déterminée et qui vaut 0,46 à 18°, on trouve $x = 0{,}0099$; soit environ 1 o/o.

Là encore, nous pensons que les mesures de *p*H, légitimes quand il s'agit de déterminer l'hydrolyse du sel sodique d'un acide monobasique, ne peuvent être employées dans le cas d'un biacide dont les constantes k_1 et k_2 sont trop proches l'une de l'autre. Car du fait de la seconde dissociation, le *p*H de la solution de sel monosodique est plus faible que celui qui correspond au seul phénomène d'hydrolyse.

2° Chaleur de dissociation de l'acide tellurique (1re dissociation) — Nous la calculerons à partir des formules de Van t'Hoff :

$$Q = \frac{2T^2}{K}\frac{dK}{dT}, \text{ soit en intégrant } Q = \frac{2T_1T_2}{T_2 - T}\log\frac{K_2}{K_1}.$$

L'intégration précédente n'est en toute rigueur légitime que si Q est indépendant de la température, ce qui n'est pas le cas. Les résultats que nous donnons ne sont donc qu'approchés.

Avec les valeurs de k_1, trouvées au chapitre V, § 6, on calcule :

Température . . .	12°-22°	22°-32°	32°-42°	42°-50°
Q	7 370	7 535	6 470	6 220

CHAPITRE VII

DÉTERMINATION DE LA SECONDE CONSTANTE DE DISSOCIATION DE L'ACIDE TELLURIQUE

Nous avons calculé k_2 à 18°, en appliquant l'équation (7) :

$$[H] = \sqrt{k_1 k_2}$$

que nous avons établie au chapitre V, § 7, B, et qui donne le pH au premier point d'équivalence en fonction de k_1 et k_2.

Une solution 0,0415 M de TeO_6H_5Na est au pH = 9,1 (chap. VI, § 3, E) ce qui correspond à :

$$[H] = 7{,}9 . 10^{-10}.$$

Par ailleurs :

$$k_1 = 1{,}33 . 10^{-8}.$$

D'où :

$$k_2 = 4{,}7 . 10^{-11} \text{ à } 18°.$$

Le calcul de k_2 avait déjà été fait par Blanc (13) en mesurant le pH d'une solution de $TeO_6H_4Na_2$ et en appliquant la formule (5) :

$$[H] = \frac{k_2 k_e}{c}. \qquad (5)$$

Il trouve : $k_2 = 4{,}1 . 10^{-11}$ à 25°.

Les résultats concordent de façon très satisfaisante. Il paraît donc légitime d'appliquer l'équation (5) au second point d'équivalence. Par conséquent si, comme nous l'avons admis, l'acide tellurique est un hexaacide, les acidités au delà de la seconde sont extrêmement peu marquées et les constantes de dissociation correspondantes si faibles — plus petites sans doute que 10^{-15} — qu'on ne peut les mesurer par les méthodes habituelles.

CHAPITRE VIII

EXALTATION DE L'ACIDITÉ PAR LES COMPOSÉS ORGANIQUES RENFERMANT PLUSIEURS OXYDRILES

On sait que l'acidité de l'acide borique est exaltée en présence de composés organiques contenant plusieurs oxydriles : tels que le glycérol, le mannitol, etc... Ce qui permet, avec la phtaléine comme indicateur, le dosage alcalimétrique de l'acide borique qui se comporte alors comme un monoacide.

De même, Rosenheim et Weinheber (28) ont proposé de doser l'acide tellurique par une solution titrée de soude, en ajoutant à l'acide son volume de glycérine pure de densité 1,26, l'indicateur étant la phtaléine. Dans ces conditions l'acide tellurique se comporte comme un monoacide.

Mais ces mêmes auteurs indiquent que le procédé ne donne que des résultats approchés à ± 3 o/o.

Par contre Patry (2) affirme qu'en opérant à chaud et à l'aide d'une liqueur-témoin, il obtient toujours une précision supérieure à 1 o/o.

Il y a donc entre les auteurs une contradiction qui nous a suggéré une étude un peu plus approfondie du phénomène. Nos essais ont porté sur des solutions d'acide tellurique additionnées soit de glycérol, soit de mannitol, soit de glucose α et β.

1° En présence de glycérol. — A. — *Méthode employée. Calcul des constantes de dissociation.* — 5 cm³ d'une solution d'acide tellurique 0,0616 M, contenant la moitié de son volume de glycérine pure de densité 1,26, ont été neutralisés par une solution 0,1274 N de soude. La quantité de soude théoriquement nécessaire pour neutraliser la première fonction acide est 2,42 cm³. On a mesuré par colorimétrie le *p*H en cours de neutralisation. Le tableau XXIV récapitule les résultats obtenus et donne les valeurs calculées pour k_1 à partir de l'équation d'Henderson-Hasselbach.

Nous avons représenté graphiquement par la courbe (1) de la figure 11, la variation de *p*H en cours de neutralisation. Et à titre de comparaison nous avons reproduit en (2) la courbe obtenue au chapitre V, § 2 en neutralisant une solution d'acide tellurique par une solution de soude, aux mêmes concentrations que dans le présent

essai, mais sans glycérol. On voit que l'adjonction de ce dernier corps augmente notablement l'acidité. Il se forme sans doute un acide complexe.

TABLEAU XXIV

Conc. de NaOH . . .	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	2,0	2,2	2,4	2,5
*p*H	3,7	4,9	5,2	5,5	5,7	5,8	6,0	6,5	6,7	7,4	8,1
$k_1.10^6$	0,63	1,1	1,26	1,1	1	1,13	1,20	1,58	2,0	22,9	

La valeur trouvée pour k_1 augmente quand on s'approche du premier point d'équivalence : la deuxième dissociation se fait donc sentir. Nous admettrons, comme la plus exacte, la valeur obtenue en prenant la moyenne des 8 premiers résultats, c'est-à-dire :

$pk_1 = 5,96$ $\quad k_1 = 1,1.10^{-6}$ à 18°.

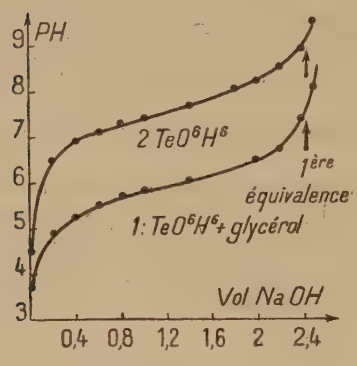

Fig. 11.

Rappelons que pour l'acide pur à 18° :

$$k_1 = 1,33.10^{-8}.$$

Avec la proportion de glycérine employée, la nouvelle constante est 80 fois plus grande que l'ancienne.

Pour calculer k_2, nous déterminons graphiquement le *p*H au point d'équivalence : il vaut 7,5. L'équation (7) donne ensuite :

$$k_2 = 9,08.10^{-10} \text{ à } 18°.$$

Or avec l'acide seul on avait trouvé $k_2 = 4,7.11^{-11}$ à 18°, c'est-à-dire une valeur 20 fois plus petite environ.

En résumé, les deux fonctions acides sont exaltées par la présence de glycérol, mais inégalement : la première beaucoup plus que la seconde.

B. — *Application au dosage alcalimétrique de l'acide tellurique.* — Un acide ne peut être dosé avec précision par alcalimétrie, que s'il se produit une brusque variation de *p*H au voisinage du point

d'équivalence, amenant un virage net de l'indicateur employé. Ceci se traduit graphiquement par une inflexion brutale de la courbe représentant le *p*H.

D'après les calculs d'Auerback et Smolczyk (29) on perçoit au premier point d'équivalence la plus petite inflexion quand $\frac{k_1}{k_2}$ est au moins égal à 16 ; et pour que la courbe soit intéressante au point de vue analytique il faut que ce rapport soit au moins égal à 10^4.

Or à 18° on a : avec l'acide pur :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1{,}33.10^{-8}}{4{,}7.10^{-11}} = 283$$

et en présence de glycérol :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1{,}1.10^{-6}}{9{,}08.10^{-10}} = 1\,210.$$

C'est pourquoi la courbe (1) présente au voisinage du point d'équivalence une montée plus rapide que la courbe (2) traduisant ainsi une variation plus grande du *p*H. Cette variation du *p*H reste cependant encore trop progressive pour déterminer un brusque changement de couleur du colorant employé. On comprend que Patry (2) ait pris la précaution d'opérer en présence de solution-témoin.

Nous ferons encore quelques remarques quant à l'emploi de la phtaléine. Cet indicateur ne commence à rosir de façon nette qu'à partir de $p\text{H} \geqslant 8{,}3$. Or, avec les proportions d'acide et de glycérol employées, et qui correspondent aux indications de Rosenheim et Weinheber (30) nous avons vu que le *p*H au point d'équivalence est 7,5. Et puique l'inflexion reste encore assez molle, on n'atteindra le virage de la phtaléine qu'après avoir dépassé notablement le premier point d'équivalence.

C'est ce que nous avons vérifié par l'essai suivant :

50 cm³ d'une solution 0,0616 M de TeO_6H_6 contenant la moitié de son volume de glycérine pure, est titrée à chaud (température du bain-marie 83°) par de la soude 0,1274 N. Indicateur : phtaléine.

Volume théorique de soude 24,2 cm³. En fait nous avons trouvé, pour obtenir la première coloration rose pâle : 25,5 cm³. Soit une erreur de 5 o/o en excès.

Nous supposons que si Patry (2) obtient, en présence de phtaléine une précision supérieure à 1 o/o, c'est parce qu'il employait moins de glycérol, de ce fait les deux fonctions acides étaient moins exaltées, et le *p*H au point d'équivalence correspondait mieux au point de titrage de la phtaléine.

Pour le cas que nous avons examiné, il faudra choisir un autre indicateur. Nous avons répété l'essai précédent en présence de rouge

de phénol, qui jaune pour $pH < 6,8$ est rouge pour $pH > 8,4$. Le dosage s'est fait à la température ordinaire, en présence d'une solution-témoin formée d'un mélange-tampon de Clark et Lubs (PO_4H_2K et soude), ajusté au pH 7,5.

Pour 24 cm³ de soude ajoutée : la solution à titrer est nettement plus jaune que la solution-témoin ; et pour 24,3 cm³ de soude elle est nettement plus rouge.

Si l'on admet 24,1 cm³ : erreur 0,4 o/o par défaut.

Si l'on admet 24,2 cm³ : résultat exact.

On peut dire que la méthode permet une précision de 0,5 o/o environ.

En résumé, il semble qu'on puisse très bien doser l'acide tellurique par la soude en présence de glycérine, mais que la méthode soit d'application délicate et oblige à un choix judicieux de l'indicateur employé, suivant la quantité de glycérine mise en jeu.

2° En présence de mannitol. — Il s'avère, dans le cas de l'acide borique, plus actif que le glycérol ; aussi l'avons-nous essayé sur l'acide tellurique.

A. — *1re série d'essais.* — On a neutralisé par de la soude 0,201 N une solution 0,064 M d'acide tellurique contenant un nombre égal de molécules de mannitol. Donc :

$$\frac{\text{mol. mannitol}}{\text{mol. de } TeO_6H_6} = 1.$$

Quantité théorique de soude pour neutraliser la première acidité : 1,59 cm³ pour 5 cm³ d'acide tellurique.

On a suivi par colorimétrie la variation du pH au cours de neutralisation de 5 cm³ de solution d'acide tellurique par la soude. Température 20°. Les résultats, rassemblés sur le tableau XXV et résumés graphiquement par la courbe 1, figure 12, permettent le calcul de k_1 :

Tableau XXV

Conc. de NaOH . .	0	0,2	0,6	1	1,2	1,5	1,7
pH	4,5	6,2	6,7	7,3	7,4	8,4	9,5
$k_1 . 10^7$		0,91	1,20	0,85	1,20	0,60	

Donc en moyenne $k_1 = 10^{-7}$.

Quant à la seconde constante k_2, nous la calculerons à partir de la formule 7.

Le *p*H au point d'équivalence déterminé graphiquement sur la courbe 1 est 8,8; d'où :

$$k_2 = 2{,}5 \times 10^{-11}.$$

Avec l'acide pur, et à la même température 20°, on avait à peu près :

$k_1 = 1{,}4.10^{-8}$ et $k_2 = 4{,}7.10^{-11}$.

Donc le mannitol exalte la première fonction acide, et paraît au contraire diminuer la seconde.

B. — *2e série d'essais.* — Même température, même technique de mesures, même solution de soude. L'acide tellurique était à la même concentration, mais en présence d'un grand excès de mannitol :

$$\frac{\text{mol. mannitol}}{\text{mol. } TeO_6H_6} = 20.$$

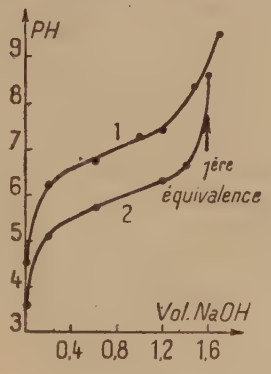

Fig. 12.

Nos résultats sont rassemblés sur le tableau XXVI et représentés graphiquement par la courbe 2, figure 12.

TABLEAU XXVI

Conc. de NaOH.	0	0,2	0,6	1,2	1,4	1,6
*p*H.	3,6	5,1	5,7	6,3	6,6	8,6
$k_1.10^6$. . . .		1,15	1,21	1,52	1,78	

D'où en moyenne :

$$pk_1 = 5{,}85; \qquad k_1 = 1{,}41.10^{-6}.$$

Le *p*H au premier point d'équivalence est 8,4. D'où :

$$k_2 = 1{,}12.10^{-11}.$$

En résumé, l'influence du mannitol employé en masse est d'augmenter considérablement la valeur de k_1 qui se trouve multipliée par 100; tandis que k_2 est au contraire quatre fois moins grande que dans le cas d'acide pur. Le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ devient :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1{,}41.10^{-6}}{1{,}12.10^{-11}} = 1{,}26.10^5.$$

C. — *Application au dosage alcalimétrique de l'acide tellurique.* — Puisqu'en présence d'une grande quantité de mannitol, le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ est supérieur à 10^4, il doit se produire une brusque montée du *p*H au voisinage du premier point d'équivalence ; c'est bien ce qu'exprime la courbe 2.

Donc possibilité de dosage alcalimétrique à condition d'employer un indicateur convenable. Ici l'emploi de la phtaléine s'impose, puisqu'elle commence à rosir à partir de $pH = 8,3$.

C'est ce que nous avons vérifié par plusieurs essais. Des solutions connues d'acide tellurique, additionnées d'une grande quantité de mannitol, ont été dosées à la température ordinaire, en présence de phtaléine, par une solution titrée de soude. On arrête l'adjonction de soude quand apparaît la première teinte rose de la phtaléine. Nous avons toujours obtenu une précision supérieure à 1 o/o.

3° Essais en présence de glucose. — On sait que le glucose α exalte l'acidité de l'acide borique tandis que le glucose β est sans action, ce qui permet de distinguer les deux isomères.

Il était intéressant d'étudier l'influence des deux glucoses sur l'acide tellurique.

A. — Action du glucose α. — *1re série d'essais.* — Une solution 0,0616 M d'acide tellurique, contenant environ 36 g. de glucose par litre, c'est-à-dire 0,2 mol.-g., est neutralisée par une solution de soude 0,1274 N. Quantité théorique de soude pour neutraliser la première fonction acide : 2,42 cm³ pour 5 cm³ d'acide tellurique.

Température 20°. On a mesuré le *p*H en cours de neutralisation.

La courbe 1, figure 13, représente graphiquement ces résultats.

Ils permettent de calculer k_1.

Les valeurs obtenues sont données au tableau XXVII, avec une prise constante de 5 cm³ d'acide.

Tableau XXVII

Essai n°5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Conc. de NaOH.	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,4	1,8	2	2,2	2,4	2,5	2,6	2,8
*p*H . .	3,9	6,3	6,7	6,9	7	7,1	7,5	7,9	8,1	8,2	8,5	8,7	8,9	9,7
$k_1 . 10^8$.		4,57	3,98	4,17	4,90	5,62	4,37	3,72	3,81	6,46	41,7			

Négligeant les essais nos 10 et 11 car on est alors trop près du premier point d'équivalence, nous admettons pour k_1 la moyenne des autres résultats, soit :

$$k_1 = 4{,}37 . 10^{-8}.$$

Quant à k_2, on le calculera à partir de $[H] = \sqrt{k_1 k_2}$, valable au moment où l'on a juste une molécule de soude pour une d'acide.

$$k_2 = 1{,}44 . 10^{-10}.$$

Rapport $\frac{k_1}{k_2} = 303$, alors qu'en l'absence de glucose on avait à 18° :

$$\frac{k_1}{k_2} = 283.$$

Les deux fonctions acides sont exaltées dans la même proportion mais on a employé trop peu de glucose pour que l'essai soit concluant.

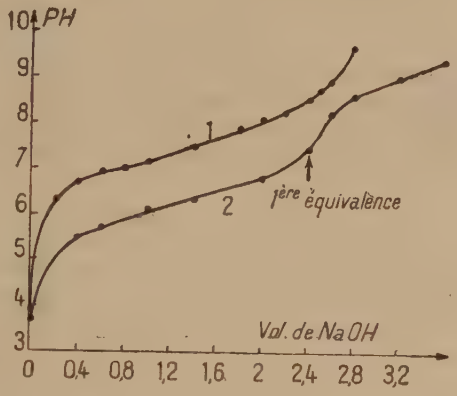

Fig. 13.

2e série d'essais. — Ils furent faits dans les mêmes conditions que les précédents, mais en présence d'une beaucoup plus grande quantité de glucose : environ 500 g. par litre.

Les résultats sont rassemblés au tableau XXVIII et représentés par la courbe 2, figure 13.

TABLEAU XXVIII

Conc. de NaOH . . .	0	0,4	0,6	1	1,4	2	2,4	2,6	2,8	3,2	3,6
*p*H	3,7	5,5	5,7	6,1	6,3	6,8	7,4	8,2	8,6	9	9,4
$k_1 . 10^7$	6,46	6,31	6,61	5,62	6,92	7,59	52,5				

Les moyennes des 5 premiers essais nous donnent :

$$Pk_1 = 6{,}20 \qquad \text{d'où} \qquad k_1 = 6{,}31 . 10^{-7}.$$

Pour k_2, on trouve :

$$k_2 = 1{,}58 . 10^{-9}.$$

Les deux acidités sont exaltées. Avec la quantité de glucose employée, le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ est égal à 400 ; là encore les deux constantes k_1 et k_2 ont augmenté sensiblement dans la même proportion. Le phénomène était très différent avec le mannitol.

L'adjonction de glucose α n'offre donc aucune possibilité à l'analyse : c'est d'ailleurs ce que montre la courbe 2, mollement infléchie au voisinage du premier point d'équivalence.

B. — Action du glucose β. — Les essais furent faits dans des conditions identiques à celles des essais en présence de glucose α. Nous ne disposions que de petites quantités de glucose β, aussi n'avons-nous fait qu'une série d'essais, avec une concentration moyenne en glucose : 140 g. par litre. Résultats : tableau XXIX et courbe figure 14.

Tableau XXIX

Conc. de NaOH .	0	0,2	0,6	1	1,4	2	2,4	2,6	3	3,8	4,2	4,6	5	5,4	6
*p*H.		5,7	6,1	6,3	6,5	6,7	6,9	6,95	7,1	7,6	8	8,2	8,5	8,8	9,5

Le *p*H est abaissé en présence de glucose β tout comme dans le cas du glucose α : l'acide tellurique diffère donc à cet égard de l'acide borique.

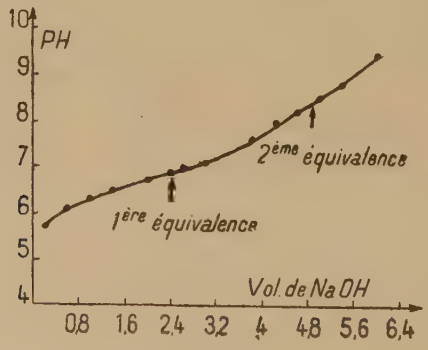

Fig. 14.

Mais bien qu'on ait poussé l'adjonction de soude largement au delà du second point d'équivalence, la courbe du *p*H ne présente aucune inflexion. Il faut en conclure que si la première acidité est augmentée, la seconde l'est davantage encore.

Et puisque aucune inflexion n'est perceptible au premier point d'équivalence, c'est que conformément au calcul d'Auerbach et Smolczyk (29), le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ est inférieur à 16.

Du point de vue analytique l'adjonction de glucose β ne présente pas d'intérêt.

4° Conclusions. — *A.* — Il semble bien que l'acide tellurique, tout comme l'acide borique, donne des acides complexes avec les composés organiques contenant plusieurs oxydriles.

B. — Pour les cas étudiés, les acides complexes obtenus sont plus dissociés que l'acide tellurique pur, à concentration et température égales.

C. — L'acidité est d'autant plus exaltée que le composé organique est introduit en plus grande quantité.

D. — Les composés organiques peuvent agir de façon très inégale sur les deux constantes de dissociation de l'acide tellurique. Celles-ci peuvent être augmentées toutes les deux (cas du glucose et du glycérol), ou bien l'une d'elles peut être augmentée et l'autre diminuée (cas du mannitol).

Une étude détaillée de ce phénomène sortirait du cadre de ce travail : notre propos initial était d'ailleurs strictement limité au point de vue analytique.

CHAPITRE IX

TELLURATES DE SODIUM

La question des tellurates de sodium est loin d'être élucidée, il semble qu'elle en soit encore à peu de choses près en l'état où Berzélius l'a laissée. Nous n'en avons pas entrepris une étude systématique, mais au cours de notre travail sur l'acide tellurique, nous avons fait à leur sujet un certain nombre d'observations que nous consignons dans ce chapitre.

1° Formation du tellurate $TeO_6H_4Na_2$. — Si l'on mélange des solutions de soude et d'acide tellurique, suffisamment concentrées, et en proportions telles que le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ soit au moins égal à deux, on voit au bout d'un certain temps se déposer des cristaux blancs, adhérents aux parois du vase où l'on opère.

Ils croissent en nombre et en épaisseur pendant un certain temps, puis leur formation s'arrête. Nous avons étudié :

la composition des cristaux ainsi obtenus,

leur solubilité,

les facteurs qui influent sur la vitesse à laquelle ils apparaissent : température, effet du rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ initialement mis en jeu ; et pour une même valeur de ce rapport : influence de la concentration des solutions de soude et d'acide.

2° Composition du produit. — Dans chaque cas les cristaux obtenus ont été recueillis, lavés à l'eau froide et essorés sur papier.

1re série d'essais. — Solution de départ : soude 1,28 N et acide tellurique 0,64 M. On en a fait plusieurs mélanges dans lesquels le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ varie respectivement de 2 à 6,8. Ils furent abandonnés au thermostat à 31°8 environ. Nous avons donné, chapitre 3, § 3, la composition des cristaux recueillis : ils sont toujours formés de tellurate « neutre » de sodium $TeO_6H_4Na_2$, renfermant souvent un léger excès de soude entraînée au cours de la précipitation.

2e série d'essais. — Ils furent faits à partir de solutions plus concentrées : soude 2,59 N et acide tellurique 1,24 M, et avec un fort

excès de soude. Même température 31°8. Résultats rassemblés ci-dessous :

TABLEAU XXX

Essai n°	Rapport $\frac{NaOH}{TeO_6H_6}$ mis en jeu	Composition o/o		
		TeO_3	Na_2O	H_2O
1	5,6	63,66	23,18	13,23
2	6,8	63,11	22,84	14,04
3	8	63,40	22,98	13,47
Théorie pour $TeO_6H_4Na_2$.		64,18	22,66	13,14

Cette seconde série d'essais conduit encore au tellurate : $TeO_6H_4Na_2$, un peu souillé de soude.

3° SOLUBILITÉ DU TELLURATE. — Tous les essais faits pour déterminer la solubilité du tellurate $TeO_6H_4Na_2$ ont échoué, et l'on attribue cet échec au fait que ce sel ne donne pas avec l'eau des solutions vraies, mais des suspensions colloïdales.

En fait quand on essaye de le dissoudre, il passe lentement et difficilement en solution, laissant presque toujours un dépôt blanc pulvérulent et la liqueur obtenue n'est guère plus concentrée que M/20.

Pour mesurer la solubilité de $TeO_6H_4Na_2$, nous avons analysé dans les deux séries d'essais citées ci-dessus, les liqueurs débarrassées des cristaux de tellurate. Que la soude y soit en excès ou non, nous n'y avons jamais trouvé que des traces de tellure, indosables par la méthode ordinaire. Nous concluons à l'insolubilité pratique de $TeO_6H_4Na_2$.

4° FACTEURS QUI INFLUENT SUR LA VITESSE DE PRÉCIPITATION. — A. — *Méthode employée.* — Nous l'avons déjà mentionnée au chapitre III, § 3. Elle consiste à suivre la variation de la conductibilité électrique de la solution mixte d'acide tellurique et de soude. On observe dans tous les cas :

Pendant une première période, que nous appellerons période d'induction, la conductibilité reste constante, et il ne se manifeste aucun dépôt de solide.

Puis une variation de la conductibilité — en général diminution — cependant qu'apparaissent et se multiplient les cristaux de tellurate déposé.

Enfin stabilisation de la conductibilité, lorsque la précipitation est complète.

B. — *Influence de la température.* — On a mélangé :

d'une part, des volumes égaux de solutions 1,30 N de soude et d'acide tellurique et porté le tout à 50°5 ;

d'autre part, des volumes égaux de solutions 1,28 N en soude et acide tellurique qu'on a mis au thermostat à 32°.

Dans ces deux essais, la concentration est sensiblement la même et le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ est égal à 2. Seule varie la température.

Durée de la période d'induction : une demi-heure environ à 50°5 ; et à peu près 6 heures à 32°.

La précipitation est complète au bout de 30 heures environ à 50°5, et seulement après 11 jours à 32°.

Tous nos autres essais ont confirmé cette observation : *la vitesse de précipitation est d'autant plus grande que la température est plus élevée.*

C. — *Influence du rapport* $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$. — Nous avons fait des mélanges, en proportions variables de solution 1,28 N en soude et acide tellurique, et porté ces mélanges au thermostat à 32°.

Pour un mélange contenant 15 cm^3 de soude et 5 cm^3 d'acide, la période d'induction dure environ 1/4 d'heure, la précipitation est complète au bout de 3 heures.

Avec un mélange initial de 10 cm^3 de soude et 5 cm^3 d'acide, la période d'induction est d'environ 2 heures et la précipitation n'est complète qu'au bout d'une douzaine d'heures.

Enfin, à partir de volumes égaux de soude et d'acide tellurique, la précipitation ne commence qu'au bout de 6 heures environ et n'est terminée qu'après 11 jours.

Nous avons fait bien d'autres essais, qui conduisent tous à la même conclusion. *La vitesse de précipitation est d'autant plus grande qu'on est en présence d'un plus grand excès de soude.*

D. — *Influence de la concentration initiale des solutions.* — Un mélange à volumes égaux d'acide tellurique et de soude 2,5 N, maintenu à 50°5, commence à déposer des cristaux au bout de 5 à 10 minutes. La précipitation est complète après 18 heures.

Le même essai, avec au départ des solutions 1,5 N en soude et acide, à la même température, ne donne les premiers cristaux qu'au bout de 2 heures environ ; leur formation n'est achevée qu'après une cinquantaine d'heures.

La vitesse de précipitation est d'autant plus grande que les solutions d'acide et de soude mises initialement en jeu sont plus concentrées.

E. — *Conclusion.* — Les essais précédents nous donnent une indication quant à la meilleure façon de préparer le tellurate : $TeO_6H_4Na_2$.

On l'obtiendra en mélangeant des solutions de soude et d'acide tellurique assez concentrées : 2 à 3 N environ. On emploiera un excès de solution de soude. Le mélange sera abandonné quelques heures au thermostat à 50°, ou simplement au bain-marie.

5° Sur un hydrate $TeO_6H_4Na_2, H_2O$. — Il fut signalé par Mylius (3) puis plus tard par Rosenheim et Jander (4). Son existence restait cependant discutée. Nous allons voir dans quelles conditions tout à fait particulières nous l'avons obtenu.

Un de nos essais de précipitation du tellurate $TeO_6H_4Na_2$ était fait à 50°5 à partir de solutions 0,99 N en soude et 0,98 N en acide tellurique, mélangées à volumes égaux.

Le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ mis en jeu était donc légèrement supérieur à 2.

La variation de la conductibilité avec le temps est représentée par la courbe 1, figure 15.

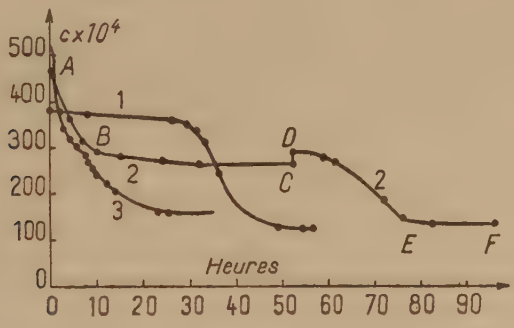

Fig. 15.

Au début, $c = 382{,}2.10^{-4}$ la période d'induction est longue, environ 24 heures. Une fois commencé, le dépôt de tellurate, la conductibilité diminue et se stabilise au bout d'une centaine d'heures à la valeur $123{,}1.10^{-4}$.

Dans l'espoir d'obtenir une précipitation plus rapide nous avons refait l'essai à partir de solutions de soude et d'acide plus concentrées 1,5 N, mélangées à volumes égaux : 5 cm³ de chaque solution, après quoi le mélange porté au thermostat à 50°5. La conductibilité varia comme l'indique la courbe 2.

Elle diminua d'abord plus rapidement que dans le précédent essai, portion AB, mais parut se stabiliser à une valeur bien supérieure à celle qu'elle accusait au terme de ce premier essai.

Or la conductibilité de la solution en fin de chaque essai est due au sel qui reste en solution. A quoi vient s'ajouter dans le premier cas

le léger excès de soude mis en jeu. *A priori*, c'est le premier essai qui eût dû présenter une conductibilité finale plus grande.

Afin de réaliser, pour chaque cas, des conditions expérimentales comparables, nous avons à la 52e heure ajouté à la deuxième solution un très léger excès de soude : 0,2 cm^3 de soude 1,5 N. La conductibilité en fut augmentée et prend une valeur représentée par D.

Mais au bout de quelques heures, elle recommence à décroître, et finit par se stabiliser à une valeur représentée par le palier EF, et tout à fait comparable à celle qu'on obtient en fin d'expérience dans le premier cas.

Nous avons pensé que les deux paliers BC et EF traduisaient l'existence de deux hydrates différents du sel $TeO_6H_4Na_2$, de solubilité différente.

Aussi reprenant les deux essais, nous avons recueilli séparément les produits BC et EF ; dans lesquels nous avons dosé TeO_3 et Na_2O, et dont nous avons étudié la déshydratation.

A. — *Produit* EF. — On l'a soumis à des températures croissantes : d'abord à l'étuve, puis au four électrique. On n'observe pratiquement aucune perte en eau jusqu'à 165°-170°. Au-dessus le sel perd de l'eau. Finalement nos analyses nous ont donné :

Produit EF, trouvé : TeO_3 o/o, 64,03 ; Na_3O o/o, 22,84 ; H_2O o/o, 13,12. Or on a calculé pour $TeO_6H_4Na_2$: TeO_3 o/o, 64,18 ; Na_2O o/o, 22,66 ; H_2O o/o, 13,14 ; le produit EF est donc bien le tellurate $TeO_6H_4Na_2$. Rappelons que l'analyse de la solution-mère à partir de laquelle on l'a obtenue ne révèle que des traces de tellure, ce qui démontre la très faible solubilité du sel.

B. — *Produit* BC. — Porté à l'étuve, à 48°-52°, il accusa en quelques heures une perte de poids de 11,53 o/o. Il fut ensuite porté progressivement jusqu'à 110° et maintenu 2 semaines environ à cette température. Aucune perte de poids ne se produisit plus.

La même expérience, reprise sur d'autres échantillons, confirma ce résultat. Il y a une première perte en eau, se produisant avant 50° ; et une seconde à partir de 170° seulement.

Voici au tableau XXXI, le résultat de nos études portant sur deux échantillons :

Tableau XXXI

o/o	Trouvé		Calculé pour $TeO_6H_4Na_2$, $2H_2O$
	1er échantillon	2e échantillon	
TeO_3	57,8	57,3	56,71
Na_2O	20,4	20,23	20,02
Eau	21,78	22,45	23,27

Il semble bien que le produit BC soit l'hydrate $TeO_6H_4Na_2$, $2H_2O$. Il perd avant 50° ses deux molécules d'eau de cristallisation et se transforme en orthotellurate anhydre $TeO_6H_4Na_2$.

Celui-ci à son tour perd deux molécules d'eau à partir de 170° et donne le métatellurate TeO_4Na_2. Cette température 170° paraît bien être à peu de chose près celle à laquelle l'acide orthotellurique TeO_6H_6 se transforme par perte d'eau en acide méta TeO_4H_2.

Si l'on analyse la liqueur de laquelle s'est précipité le tellurate à $2H_2O$, on trouve qu'à 32° elle contient par litre 0,134 mol /g. de sel. Ce qui correspond à 4,15 g. de $TeO_6H_4Na_2$, $2H_2O$ pour 100 cm³ de solution.

A la différence du tellurate anhydre $TeO_6H_4Na_2$, l'hydrate $TeO_6H_4Na_2$, $2H_2O$ présente une solubilité notable dans l'eau, ce qui explique que sur la courbe 2 le palier BC soit au-dessus du palier EF. Le fait que $TeO_6H_4N_2$ passe lentement en solution s'explique peut-être par une hydratation préalable qui le transforme en sel à $2H_2O$.

Ainsi le passage d'un hydrate à l'autre ne paraît pas dépendre, comme c'est généralement le cas, d'un changement de température. Il suffit, à une température donnée, d'un très léger excès de soude pour provoquer la transformation du sel à $2H_2O$ en sel anhydre. Et si l'on part initialement d'un mélange dans lequel le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ soit très légèrement supérieur à 2, on aura du premier coup le sel anhydre. C'est ce qu'exprime la courbe 3, figure 15, qui représente la variation de la conductibilité d'un mélange qui à l'origine contenait 10 cm³ d'acide 1,5 N et 10,4 cm³ de soude 1,5 N. Cette courbe présente un point d'inflexion, au niveau du palier BC. Il semble qu'on ait eu d'abord dépôt du sel bihydraté qui instable dans les conditions de l'expérience s'est transformé en sel anhydre.

Inversement si l'on met en jeu des solutions en quantités telles que le rapport $\frac{\text{mol. de soude}}{\text{mol. d'acide}}$ soit un peu inférieur à 2 on obtiendra le sel à $2H_2O$.

En définitive nous soulignerons le cas singulier d'un sel dont le degré d'hydratation, à une température donnée, dépend d'un très léger excès de base ou d'acide dans la liqueur où il s'est déposé.

CONCLUSIONS

1° L'acide tellurique est un acide ortho : la formule TeO_6H_6 est préférable à la formule TeO_4H_2, $2H_2O$.

2° Ses deux premières constantes de dissociation sont :

$$k_1 = 1{,}55.10^{-8} \text{ à } 22°$$

et :

$$k_2 = 4{,}7.10^{-11} \text{ à } 18°.$$

3° L'acidité de l'acide tellurique est exaltée par la présence de composés organiques renfermant plusieurs oxydriles. Nous avons étudié l'effet du glycérol, du mannitol, des deux glucoses et indiqué l'intérêt analytique de ce phénomène.

4° Nous avons précisé les conditions de formation des deux sels :

$$TeO_6H_4Na_2,\ 2H_2O$$

et :

$$TeO_6H_4Na_2$$

ainsi que leur solubilité dans l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

1. Berzélius. — *Schweigger's Journ.*, 1812, **6**, 311 et 1823, **34**, 78; *Pogg Ann.*, 1833, **28**, 392 et 1834, **32**, 1-577; *Traité de Chimie*, édition française, 1846, **2**.
2. M. Patry. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 847.
3. Mylius. — *Ber.*, 1901, **34** 2208.
4. Rosenheim et Jander. — *Koll. Z.*, 1918, 22-23.
5. Stuber, Braida et Jander. — *Z. Phys. Chem.*, 1934, **171**, 320.
6. Browning et Mining. — *Amer. J. Sci.*, 1913, **36**, 72; *Z. Anorg. Chem.*, 1913, **84**, 227.
7. Gutbier et Rosenscheck. — *Z. Anorg. Chem.*, 1904, **42**, 174.
8. Schluck. — *Monatsch.*, 1916, **37**, 489.
9. Gilbertson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1460.
10. Browning et Flint. — *Amer. J. Sci.*, 1909, **28**, 112; *Z. Anorg. Chem.*, 1909, **64**, 104.
11. Gutbier. — *Z. Anorg. Chem.*, 1902, **29**, 23.
12. Pellini. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1916, **46**, 247.
13. Blanc. — *Journ. Chim. Phys.*, 1920, **18**, 41.
14. Dutoit et Grobet. — *Journ. Chim. Phys.*, 1921, **19**, 324.
15. Dean et Watts. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2756 et 1924, **47**, 64.
16. Mondain-Monval et R. Paris. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1643.
17. Gutbier. — *Z. Anorg. Chem.*, 1902, **31**, 340.
18. Bredig. — *Z. Phys. Chem.*, 1894, **13**, 213-321.
19. Lunden. — *Journ. Chim. Phys.*, 1907, **5**, 574.
20. Muller et Bauer. — *Journ. Chim. Phys.*, 1904, **2**, 495.
21. Muller et Romann. — *C. R.*, 1913, **157**, 402.
22. Walden et Ulrich. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **114**, 314.
23. Kolrausch. — *Z. Elektrochemie*, 1907, **13**, 342; Debye et Huckel. — *Phys. Z.*, 1923, **24**, 320.
24. Kraus et Parker. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2249.
25. Drucker. — *Z. Elektrochemie*, 1922, **28**, 465.
26. Davis. — *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 260.
27. Heydweiller. — *Ann. Physik*, 1909, **28**, 503.
28. Rosenheim et Weinheber. — *Z. Anorg. Chem.*, 1911, **69**, 266.
29. Auerbach et Smolczyk. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **110**, 65.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Structure du Tellure et de ses composés.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 janvier 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 835, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 911. — 6-1948.